CHEMISCHE RELAXATION IN STARKEN ELEKTRISCHEN FELDERN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

GEORG ILGENFRITZ

aus Ansbach

Göttingen 1966

CHEMISCHE RELAXATION
IN STARKEN ELEKTRISCHEN FELDERN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Georg Ilgenfritz

aus Ansbach

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Prof. Dr. C. Wagner

Korreferent: Prof. Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1963 bis April 1966 auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Eigen im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. C. Wagner bin ich dafür zu Dank verpflichtet, daß er mir die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Eigen für ständige Förderung und zahlreiche anregende Diskussionen.

Herrn Dr. L. De Maeyer danke ich sehr für die Unterstützung bei experimentellen Problemen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
EINLEITUNG: Chemische Relaxation		1
TEIL I		
Grundsätzliches zu Theorie und Methodik		
1. Relaxation	a) zur Theorie	2
	b) Relaxationsmethoden	8
2. Die Störung des chemischen Gleichgewichtes durch ein elektrisches Feld		
	a) zur Theorie	13
	b) Meßmethoden des Dissoziationsfeldeffektes	17
TEIL II		
Beschreibung der Feldsprung-Apparatur		
1. Anforderungen an die Methode		20
2. Wirkungsweise		21
3. Der Entladungskreis		24
4. Die Meßzelle		38
5. Das Zündgerät		41
6. Die optische Anordnung		43
7. Störungen		48
8. Physikalische Effekte in der Meßzelle		49

TEIL III

Messungen und Ergebnisse

1. Relaxationskinetik der Systeme

Bromkresolpurpur / H_2O 52

Phenolrot / H_2O

2. Die optische Beobachtung des Dissoziationsfeldeffektes 70

ß-Dinitrophenol / H_2O

Bromkresolpurpur / H_2O

ZUSAMMENFASSUNG 76

LITERATURVERZEICHNIS 78

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0045

EINLEITUNG:

Chemische Relaxation

Relaxationsphänomene sind aus vielen Bereichen der Physik bekannt. Sie sind im allgemeinen dadurch charakterisiert, daß eine physikalische Zustandsänderung zeitlich verzögert einer treibenden Kraft folgt. So spricht man z. B. von Dipolrelaxation der polaren Moleküle des Wassers, die für die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten bei hohen Frequenzen verantwortlich oder von der Relaxation der Ionenwolke, die für die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen von Bedeutung ist[1]. (1. Wien-Effekt, Dispersion der Leitfähigkeit).

Hier soll ausschließlich die "chemische" Relaxation behandelt werden, also Relaxationserscheinungen, die durch den Ablauf chemischer Reaktionen bedingt sind. Theorie und Methoden der chemischen Relaxation sind in mehreren Abhandlungen ausführlich erörtert worden[2]. Es soll daher nur eine kurze Darstellung der Zusammenhänge gegeben werden, soweit sie für das Verständnis der in Teil III untersuchten chemischen Reaktionen nötig ist.

Ein chemisches Reaktionssystem stellt sich nach einer äußeren Störung mit charakteristischen Zeitkonstanten auf den neuen Gleichgewichtszustand ein. Diese Relaxationszeiten sind eindeutig bestimmt durch den

Mechanismus der Reaktion, die Konzentrationen der Reaktionspartner und die kinetischen Konstanten der Elementarschritte. Die vollständige Analyse der Relaxationszeiten erlaubt daher Aussagen über Reaktionsmechanismen und Kinetik der Elementarreaktionen. In der Praxis wird es allerdings nur selten möglich sein, das gesamte Relaxationsspektrum zu erhalten, da die Zeitkonstanten zum Teil außerhalb des zugänglichen Meßbereiches liegen oder die Effekte so schwach werden, daß sie nicht mehr nachweisbar sind.

GRUNDSÄTZLICHES ZU THEORIE UND METHODIK

1. Relaxation

a) Zur Theorie

Die exakte Theorie geht aus von den Beziehungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse[3]. Zugrundegelegt wird der lineare Zusammenhang von chemischen Flüssen und chemischen Kräften. Im Fall von chemischen Reaktionen ist

Die Reaktionslaufzahl	ξ	ein Maß für den (nicht vektoriellen) chemischen Fluß
die Affinität (nach de Donder)	A	ein Maß für die chemische Kraft

Für einen einfachen Reaktionsschritt wird

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \varepsilon A(T,p,E,\xi)$$

T, p, E intensive Zustandsvariabeln
Temperatur, Druck,
elektrische Feldstärke

ε Onsager-Koeffizient

Bei einer Variation der äußeren Parameter folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\xi = \varepsilon\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p,E}\delta\xi + \varepsilon\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,E,\xi}\delta T + \varepsilon\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,E,\xi}\delta p + \varepsilon\left(\frac{\partial A}{\partial E}\right)_{T,p,\xi}\delta E$$

Mit der Definition der Relaxationszeit τ

$$(1/\tau)_{T,p,E} = -\varepsilon\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p,E}$$

ergibt sich für die zeitliche Änderung der Reaktionslaufzahl

$$\tau_{T,p,E}\frac{\partial}{\partial t}\delta\xi + \delta\xi = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,E,\xi}}{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p,E}}\delta T + \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi,E}}{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p,E}}\delta p + \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial E}\right)_{T,p,\xi}}{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p,E}}\delta E$$

$$= \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,E,A}\delta T + \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T,E,A}\delta p + \left(\frac{\partial \xi}{\partial E}\right)_{T,p,A}\delta E$$

Bei geringen Abweichungen vom Gleichgewicht ist A eine kleine Größe. Da sie während der Reaktion konstant gehalten werden soll, kann sie gleich Null gesetzt werden, d. h. die Differentialquotienten gelten in 1. Näherung für den Gleichgewichtswert.

Damit wird

$$\tau_{T,p,E}\frac{\partial}{\partial t}\delta\xi + \delta\xi = \overline{\delta\xi} \qquad \text{(I)}$$

(überstrichene Größen beziehen sich auf den Gleichgewichtswert)

Zur praktischen Berechnung der Relaxationszeiten geht man von den kinetischen Reaktionsgleichungen, d. h. dem Gl. (I) entsprechenden homogenen Differentialgleichungssystem aus. Die Berechnung soll für den Fall einer bimolekularen (protolytischen) Reaktion explizit durchgeführt werden, wie sie den im Teil III behandelten Systemen zugrunde liegt. Die Verallgemeinerung für mehrstufige Reaktionen wird im Anschluß daran nur kurz angedeutet.

Reaktion $A^- + H^+ \underset{k_D}{\overset{k_R}{\rightleftharpoons}} AH$

Bezeichnungen:

AH	Säure
A^-	korrespondierende Base (Säureanion)
H^+	Proton (exakter H_3O^+)
k_R	Geschwindigkeitskonstante der Rekombination
k_D	Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\frac{d}{dt}\, c_A = -k_R\, c_A \cdot c_H + k_D\, c_{AH}$$

Für die Abweichungen der Konzentrationen c von ihrem (hier zeitlich konstant angenommenen) Gleichgewichtswert $\overline{c}$, wird gesetzt

$$\delta c = c - \overline{c}$$

Die Voraussetzung nur kleiner Abweichungen vom Gleichgewichtswert bedeutet hier, daß die Differentialgleichung für die zeitliche Änderung von δc_A linearisiert werden kann.

$$\frac{d}{dt}\, \delta c_A = - k_R\, \overline{c_A}\, \delta c_H - k_R\, \overline{c_H}\, \delta c_A + k_D\, \delta c_{AH}$$

Unter Berücksichtigung der Beziehungen für die Massenerhaltung

von A^- $\qquad \delta c_A + \delta c_{AH} = 0$

von H^+ $\qquad \delta c_H + \delta c_{AH} = 0$

wird

$$\frac{d}{dt}\,\delta c_A = -\left[\, k_D + k_R\,(\overline{c}_A + \overline{c}_H)\right]\delta c_A$$

Als Relaxationszeit ergibt sich damit

$$\frac{1}{\tau} = k_D + k_R\,(\overline{c}_A + \overline{c}_H) \qquad \text{(II)}$$

Im Falle eines komplizierteren, aus mehreren Elementarschritten bestehenden Reaktionssystems muß man von einem System gekoppelter Differentialgleichungen ausgehen:

$$\frac{d}{dt}\,\delta c_i = -\sum_k a_{ik}\,\delta c_k$$

δc_i Abweichungen der Konzentration der Komponente i von ihrem Gleichgewichtswert

(a_{ik}) Koeffizientenmatrix der linearisierten Geschwindigkeitsgleichungen

Die Relaxationszeiten ergeben sich dann als Eigenwerte der Matrix (a_{ik}). Sie sind eindeutig bestimmt und sämtlich positiv, da (a_{ik}) zur Klasse der positiv definiten symmetrisierbaren Matrizen gehört[4].

Nach den Beziehungen der linearen Algebra gilt hierfür

$$\text{Det}\,(a_{ik} - \frac{1}{\tau}\,\delta_{ik}) = 0 \qquad \delta_{ik} = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq k \\ 1 \text{ für } i = k \end{cases}$$

Zur Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen bei der Gleichgewichtseinstellung ist das inhomogene Differentialgleichungssystem analog Gleichung (I) unter den gegebenen Anfangsbedingungen zu lösen.

Im Falle eines einfachen bimolekularen Schrittes ist

$$\frac{d}{dt}\delta c_A + \frac{1}{\tau}\delta c_A = \frac{1}{\tau}\overline{\delta c_A} \qquad \text{(III)}$$

$\overline{\delta c_A}(t)$ die der Störung zur Zeit t entsprechende Gleichgewichtskonzentration

Für eine sprungförmige Störung, wie sie mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode erzeugt wird, ist

$$\overline{\delta c_A}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq 0 \\ \text{const.} & \text{für } t > 0 \end{cases}$$

und die Lösung hat die Form :

$$\delta c_A\,(t) = \delta c_A^o\,(1 - \exp\,(-t/\tau\,))$$

Die Konzentrationen der Komponenten nähern sich exponentiell dem neuen Gleichgewichtswert.

Die Größe der gesamten Störung $\delta c_A^o = \delta c_A(t \to \infty)$ hängt ab von den im Reaktionssystem vorliegenden Gleichgewichtskonzentrationen und der Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten K^c auf Grund der äußeren Störung.

Aus der thermodynamischen Beziehung (Massenwirkungsgesetz)

$$\frac{c_A \cdot c_H}{c_{AH}} = K^c$$

und den Bedingungen für die Massenerhaltung folgt

$$\delta c_A^o = \frac{1}{1/c_A + 1/c_H + 1/c_{AH}} \quad \frac{\delta K}{K}$$

Die Beeinflussung der Gleichgewichtskonstanten durch ein elektrisches Feld wird im Abschnitt 2 beschrieben.

Bei einem mehrstufigen Reaktionssystem tritt an die Stelle der Relaxationsgleichung (III) das entsprechende Differentialgleichungssystem

$$\frac{d}{dt}\delta c_i + \frac{1}{\tau}\sum_k a_{ik}\delta c_k = \frac{1}{\tau}\sum_k a_{ik}\overline{\delta c_k} \qquad (IV)$$

Für sprungförmige Störung gilt wieder $\overline{\delta c_K} = \begin{cases} 0 \text{ für } t < 0 \\ 1 \text{ für } t \geqslant 0 \end{cases}$

und die Lösung läßt sich darstellen in der Form

$$\delta c_i(t) = \sum_k c_{ik}\,(1 - \exp(-t/\tau_k))$$

wobei in c_{ik} die Eigenvektoren der Matrix (a_{ik}) und die Anfangsbedingungen $\delta c_i(t \to \infty)$ enthalten sind.

Die Relaxationszeiten beziehen sich hier nicht mehr auf einen einzelnen Reaktionsschritt, da alle Reaktionen miteinander gekoppelt sind. Eine formale Entkoppelung läßt sich mit der Einführung von sogenannten Normalvariablen y - Linearkombinationen der δc_i - erreichen, für die dann gilt:

$$\frac{d}{dt} y_i + \frac{1}{\tau_i} y_i = \frac{1}{\tau_i}\overline{y_i}$$

Die Gleichung (IV) läßt sich im allgemeinen nur numerisch lösen. Soweit die Werte bei den in Teil III beschriebenen Reaktionssystemen von Interesse waren, wurden sie mit Hilfe eines Computers berechnet.

b) Relaxationsmethoden

Die Methoden zur Messung der chemischen Relaxation lassen sich kennzeichnen durch die Art und Form der dem Reaktionssystem aufgeprägten Störung und die Art des aus dem System kommenden Meßsignals.

Die seit etwa 1955 einsetzende Entwicklung war einmal darauf gerichtet, den Zeitbereich weiter auszudehnen, um die Lücke vom spektroskopischen Bereich (ca. 10^{-12} sec) bis zur klassischen Mischungskinetik (ca. 1 sec) möglichst vollständig zu überbrücken. Zum anderen sollten alle möglichen Variablen wie Druck, Temperatur und elektrische Feldstärke, als Störparameter verwendet werden, damit die jeweils empfindlichste Methode zur Messung eingesetzt werden konnte.

Als Form der Störfunktion sind im wesentlichen sprungförmige und periodische Zustandsänderungen geeignet. Es soll daher eine grobe Klassifizierung der Relaxationsverfahren nach der Form ihrer Störfunktion gegeben werden (Tab. 1, siehe auch [2, 5]). Die Änderung der Konzentrationen kann bei den Sprungverfahren direkt über die molekularen Eigenschaften wie z.B. Lichtabsorption, optische Drehung und Leitfähigkeit verfolgt werden. Bei den periodischen Verfahren werden die mit Konzentrationsänderungen verbundenen physikalischen Eigenschaften wie Schallabsorption und -dispersion, Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor zur Messung verwandt.

Tab. 1

	sprungförmige Störung	periodische Störung	sonstige Störfunktionen
p	Drucksprungverfahren Leitfähigkeit 6, 7) opt. Absorption 8)	Ultraschallverfahren Schallabsorption 9,10)	
T	Temperatursprungverfahren opt. Absorption 11) Leitfähigkeit 12,13)	+)	
E	Feldsprungverfahren Leitfähigkeit 14) opt. Absorption (diese Arbeit)	Dielektrische Verfahren Dielektr. Absorption 15)	Feldimpulsverfahren Leitfähigkeit 16)

+) Reine Temperaturwellen existieren nur in HeII. Erzwungene Temperaturwellen treten jedoch auf Grund der adiabatischen Zustandsänderungen in einer Schallwelle auf.

Bei den periodischen Verfahren werden die Relaxationszeiten aus dem Dispersionsverhalten der Relaxationseffekte, d.h. ihrer Frequenzabhängigkeit bestimmt. Für einen einzelnen Reaktionsschritt gilt bei maximaler Absorption $\omega\tau = 1$. Es sind daher zur Ermittlung des Absorptionsmaximums Messungen bei verschiedener Frequenz nötig. Im Gegensatz dazu liefern Sprungverfahren ein direktes Bild der Relaxationskurve.

Auf Anwendbarkeit und Grenzen der periodischen Verfahren soll in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden, sie sind von den speziellen Meßanordnungen abhängig. Die erfaßbaren Zeiten sind im allgemeinen auf Frequenzen $\gg 1$ M Hz. d.h. Relaxationszeiten $\ll 1$ µsec beschränkt. Außerdem sind die auftretenden Effekte sehr schwach, sodaß hohe Konzentrationen der Reaktionspartner nötig sind.

Die prinzipielle zeitliche Auflösung der Sprungverfahren ist entweder bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der die Zustandsänderung dem System homogen aufgeprägt werden, oder durch die Geschwindigkeit, mit der das aus dem System kommende Signal registriert werden kann. Störende Einflüsse können diese prinzipiellen Grenzen jedoch beträchtlich verschieben.

Für Druck- und Temperatursprünge bestimmt meistens die Erzeugung der Störung die Grenze der erfaßbaren Zeiten. So liegen die Anstiegszeiten von Drucksprüngen, die durch Entspannen einer komprimierten Lösung erzeugt werden, bei ca. 60 µsec[7]. Durch Anwendung von Stoßwellen lassen sie sich

bis auf 1 µsec verringern[8]. Für Temperatursprünge mit Mikrowellen und Blitzlichtheizung geben die Autoren - je nach Größe des Temperatursprungs - Anstiegszeiten von einigen µsec an.

Lediglich die Heizung durch Joule'sche Wärme (Entladung eines Kondensators über die Meßzelle) kann prinzipiell zu kürzeren Anstiegszeiten führen, doch erfordert dies hohe Elektrolytkonzentrationen, da die Zeitkonstante der Kondensatorentladung gleich der Kapazität des Kondensators mal dem Meßzellenwiderstand ist. Die praktische durch elektrische und magnetische Einstreuung bedingte Grenze liegt bei den zur Zeit verwandten Apparaturen ebenfalls bei einigen µsec.

Der Aufbau eines elektrischen Feldes erfolgt mit Lichtgeschwindigkeit. Auch die "Schaltzeiten" einer Funkenstrecke, über die die Spannung an die Meßzelle gelegt wird, liegen weit unterhalb 1 µsec. Die Grenze der zeitlichen Auflösung wird daher bestimmt durch die Übertragungseigenschaften des Photomultipliers und der weiteren elektronischen Registriergeräte - bei optischer Beobachtung -, oder die der Meßbrücke - bei Verfolgung der Leitfähigkeit - .

Mit "Feldsprungmethoden" gelingt es in Zeitbereiche vorzudringen, die mit Druck- und Temperatursprungmethoden kaum erfaßt werden können; damit ist auch die Kinetik sehr schneller, z.B. protolytischer, Reaktionen der Messung zugänglich.

Die von EIGEN und DE MAEYER beschriebene Feldsprungmethode[14] wurde speziell für die Untersuchung der Neutralisationsreaktion in Wasser

($H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$) entwickelt.

Allgemeiner anwendbar ist das von EIGEN und SCHOEN[16] angegebene "Feldimpulsverfahren". An die Meßzelle wird eine impulsförmige Spannung gelegt, die durch die Entladung eines Kondensators in einem stark (aperiodisch) gedämpften Schwingkreis entsteht. Der Amplitudenwert der auf Grund eines Feldeffektes auftretenden Leitfähigkeitsänderung wird in einer Brückenanordnung gemessen. Dieser Wert zeigt bei abnehmender Impulsdauer ϑ eine Dispersion, wenn die Relaxationszeit τ des Reaktionssystems im Bereich $\tau \approx \vartheta$ liegt. Auch bei dieser Methode sind zur Bestimmung der Relaxationszeit mehrere Hochspannungsimpulse notwendig. Dabei treten Schwierigkeitenfür einen exakten Abgleich der temperaturempfindlichen Kapazitäten und Ohmschen Widerstände auf.

Es erschien daher zweckmäßig, eine für die allgemeinere Anwendung brauchbare "Feldsprungmethode" mit optischer Beobachtung der Konzentrationsänderungen zu entwickeln. Bei Messung der optischen Absorption werden die bei Leitfähigkeitsmessungen auftretenden Beschränkungen in der Ionenstärke vermieden. Leitfähigkeitsänderungen auf Grund eines Feldeffektes sind nur dann empfindlich nachweisbar, wenn die Gesamtleitfähigkeit der Meßlösung von den reagierenden Komponenten bestimmt wird, da jeweils nur relative Änderungen bestimmt werden können. Verschiedene Wahl des pH-Wertes bei protolytischen Reaktionen, Pufferung, sowie Zusatz von Fremdelektrolyt, vermindern daher den zu messenden Effekt. Außer der Temperaturerhöhung durch Joule'sche Wärme, die bei Anwendung hoher

elektrischer Felder im Falle endlicher Leitfähigkeit des Systems stets auftritt, machen sich auch Elektrodenreaktionen (Polarisationseffekte) störend bemerkbar.

Trotz des sehr viel größeren Rausch-Signal-Verhältnisses ist die optische Beobachtung der chemischen Relaxation daher universeller anwendbar, da auch bei nicht absorbierenden Reaktionskomponenten Indikatoren angekoppelt werden können. Weiterhin ist damit im Prinzip die Verfolgung chemischer Reaktionen möglich, bei denen keine Ladungsträger beteiligt sind, z. B. Strukturumwandlungen. Voraussetzung dafür ist nur, daß die entsprechenden Gleichgewichte hinreichend stark vom elektrischen Feld beeinflußt werden.

In Teil II wird eine Feldsprungapparatur mit spektralphotometrischer Beobachtung der Konzentrationsänderungen beschrieben. Mit dieser Methode kann auch eine wahlweise Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen.

2. Die Störung des chemischen Gleichgewichtes durch ein elektrisches Feld

a) Zur Theorie

Die Gleichgewichtskonstanten K chemischer Reaktionen, bzw. deren partielle molare Reaktionsenthalpien ΔG, sind im allgemeinen abhängig von den intensiven Größen wie Temperatur, Druck, elektrische Feldstärke.

$$K = K(T, p, E \ldots)$$

Die Abhängigkeit von Druck und Temperatur wird beschrieben durch die thermodynamisch ableitbaren van't Hoffschen Beziehungen

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$ ΔH° partielle molare Reaktionsenthalpie

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = -\frac{\Delta V}{RT}$$ ΔV partielles molares Reaktionsvolumen

In einem elektrischen Feld tritt als zusätzliches Phänomen die Wechselwirkung und Wanderung elektrisch geladener Teilchen auf. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Reaktionen mit ungeladenen Molekülen und Reaktionen, an denen Ladungsträger beteiligt sind.

a) Zur thermodynamischen Beschreibung der Feldabhängigkeit von Reaktionen mit ungeladenen Molekülen (Dipolen) sind die Zustandsfunktionen durch einen vom elektrischen Feld herrührenden Energieterm zu erweitern. Für die Freie Enthalpie muß angesetzt werden[17)]

$$dG = -S\,dT + Vdp - Ad\xi - MdE$$

S Entropie, V Volumen

$A = \Sigma \nu_i \mu_i(\text{Reakt.}) - \Sigma \nu_i \mu_i(\text{Prod.})$

ν_i stöchiometrische Umsatzzahlen

μ_i chemisches Potential

ξ Reaktionslaufzahl

M elektrisches Moment

Daraus leitet sich für die Feldstärkeabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten eine den van't Hoffschen Gleichungen analoge Beziehung ab.

$$\frac{\partial \ln K}{\partial E} = \frac{\Delta M}{RT}$$

Für Dipolreaktionen ist ΔM selbst proportional zu E; für $\frac{\delta K}{K}$, die relative Änderung der Gleichgewichtskonstanten mit dem elektrischen Feld, ergibt sich daraus eine quadratische Abhängigkeit von E.

b) Im Falle geladener Teilchen treten im elektrischen Feld Transportphänomene auf, die sich mit "statisch"-thermodynamischen Beziehungen nicht mehr beschreiben lassen. Die von WIEN und SCHIELE[18,19] bei schwachen Elektrolyten gefundenen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz ließen sich im Gegensatz zu den bei starken Elektrolyten auftretenden Abweichungen (1. Wien-Effekt) nicht mehr mit einer Zunahme der Ionenbeweglichkeit mit steigender Feldstärke erklären. Wien folgerte daraus, daß ein äußeres elektrisches Feld die Zahl der freien Ionen erhöht, also das chemische Gleichgewicht beeinflußt.

Onsager entwickelte, ausgehend von einem Diffusionsmodell für die Rekombination unter Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung und eines äußeren Feldes und Bjerrums Theorie der Ionenassoziation eine kinetische Theorie des "Dissoziations-Feldeffektes"[20] (2. Wien-Effekt). Danach beeinflußt das elektrische Feld ausschließlich die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_D, während die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_R unverändert bleibt.

$$k_D(E) = k_D(E=0) \cdot F(b)$$

F(b) läßt sich darstellen in der Form

$$F(b) = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \ldots$$

wobei der Parameter b gegeben ist durch

$$b = \frac{z_1 u_1 + z_2 u_2}{u_1 + u_2} \, z_1 z_2 \, \frac{e_o^3}{2 \varepsilon k^2 T^2} \cdot |E| \qquad (V)$$

z	Ladungen der Ionen
u	Beweglichkeit der Ionen
e_0	elektrische Elementarladung
ε	Dielektrizitätskonstante
kT	Thermische Energie

Für 1:1-Elektrolyte in Wasser bei 15°C wird

$$b = 1.4 \cdot 10^{-3} \cdot E(kV/cm)$$

Bei wässrigen Lösungen gilt daher in guter Näherung für die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante und damit auch für die Gleichgewichtskonstante

$$K(E) = K(0)\cdot(1+b) \qquad (VI)$$

bzw. $\frac{\delta K}{K} = b$

Die theoretisch geforderte lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom elektrischen Feld ist auch quantitativ für höhere Feldstärken in sehr guter Übereinstimmung mit den von SCHIELE[19] und später PATTERSON[21] und Mitarbeitern erhaltenen Ergebnissen.

Die Abweichungen vom theoretischen Verlauf bei kleinen Feldstärken ergeben sich im wesentlichen auf Grund der Vereinfachung, daß der Anteil des von der Ionenwolke herrührenden Potentials am Ort eines Ions nicht berücksichtigt wird. Dies setzt voraus, daß die Konzentration der freien Ionen hinreichend klein ist, der Debye-Hückel-Radius $\frac{1}{\varkappa}$ der Ionenwolke daher groß gegenüber dem Bjerrum Abstand q wird

$$\varkappa q \ll 1$$

Der Bjerrumabstand ist so definiert, daß im Abstand q elektrostatische Anziehung und thermische Energie der Ionen

gleich sind $\frac{z_1 z_2 e_o^2}{\varepsilon q} = kT$

Der Radius der Ionenwolke (bei der Teilchenzahl n der Ionen je cm^3) ist gegeben durch

$$\frac{1}{\varkappa^2} = \frac{4\pi e_o^2}{\varepsilon kT} (z_1^2 n_1 + z_2^2 n_2)$$

Diese Bedingung braucht für hohe elektrische Felder (große Werte von b) nicht mehr erfüllt zu sein, da dann durch das äußere Feld die Ionenatmosphäre zerstört wird. (In diesem Fall kann die Abschirmwirkung der Ionenwolke vernachlässigt werden für $\varkappa q \ll \frac{b}{2}$).

Weiterhin bezieht sich Gleichung (V) auf punktförmige Teilchen. Nach Abschätzungen Onsagers führt diese Annahme nur dann zu größeren Abweichungen vom berechneten Verlauf, wenn der Bjerrum-Abstand vergleichbar mit molekularen Reaktionsabständen wird.

Dies trifft jedoch gerade für Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstanten zu. Dann ist es allerdings a priori nicht mehr gerechtfertigt, die makroskopische Dielektrizitätskonstante zu verwenden.

Die eben skizzierten Annahmen der Theorie lassen also in wässrigen Lösungen größere Abweichungen erwarten.

b) Meßmethoden des Dissoziationsfeldeffektes

Die bisher durchgeführten Untersuchungen des "statischen" Feldeffektes beruhten durchweg auf der Messung der Zunahme der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen bei hohen Feldstärken. Dazu sind Methoden erforderlich, die

eine Messung von Widerstandsänderungen bei hohen Spannungen in sehr kurzen Zeiten ermöglichen, sodaß die Erwärmung der Lösung und die damit verbundene starke Leitfähigkeitsänderung vermieden wird.

Bei der ersten von WIEN[22)] angegebenen Methode wurde der in einem gedämpften Hochspannungs-Hochfrequenz-Schwingkreis fließende Strom mit einem induktiv angekoppelten (integrierenden) Thermoelement gemessen. Die Widerstandsänderungen wurden bestimmt durch Vergleich der im Kreis fließenden Ströme, mit der Meßzelle und mit einem (feldstärkeunabhängigen) Vergleichswiderstand als Dämpfungsglied.

Eine beträchtliche Verbesserung der Genauigkeit wurde durch den Übergang von einer Ausschlagmethode zu einer Brückenanordnung (Nullmethode) erreicht. Bei der von MALSCH und WIEN[23)] und SCHIELE[19, 24)] beschriebenen Barettermethode sind Meß- und Vergleichswiderstand im Entladungskreis parallel geschaltet, der Strom in jedem Zweig wird über einen angekoppelten Thermowiderstand gemessen. Dabei sind die Thermowiderstände gleichzeitig Teil einer Gleichstrom-Wheatstone Brücke.

In der Folgezeit wurden Brückenanordnungen ähnlicher Art weiterentwickelt[26] Ein größerer Fortschritt wurde mit einer von GLEDHILL und PATTERSON[21, 2] angegebenen, später von KOTTER[27)] noch verbesserten Methode erzielt. Rechtecksimpulse von der Dauer einiger µsec werden an eine Brückenanordnung gelegt, die einen Differential-Impulstransformator enthält; die bei nicht abgeglichener Brücke auftretenden Differenzsignale werden oszillographisch registriert. Im Gegensatz zu der integrierenden Baretteranordnung erlaubt die Methode die direkte Beobachtung der Pulsform. Fehler auf Grund der Dis-

persion der Effekte, wie sie bei größerer Relaxationszeit des chemischen Systems auftreten und bereits von Wien beobachtet wurden, lassen sich dadurch ausschließen.

Die Entwicklung dieser Methoden war ausschließlich darauf gerichtet, eine möglichst hohe Genauigkeit bei den Leitfähigkeitsmessungen zu erreichen. Das Auftreten von Relaxationserscheinungen wurde in diesem Zusammenhang als zusätzliche Fehlerquelle betrachtet. Lediglich die von EIGEN und SCHOEN beschriebene Brückenanordnung wurde für die Messung der Dispersion des Feldeffektes entwickelt. Da es sich um eine Nullmethode handelte, (die Verstimmung der Brücke wird durch einen variablen Elektrolytwiderstand kompensiert) konnte darüberhinaus eine hohe Absolutgenauigkeit für die Bestimmung des Feldeffektes erreicht werden.

Auch die in dieser Arbeit beschriebene Apparatur ist vor allem für die Untersuchung der Relaxationskinetik entwickelt, sie ist als Ausschlagsmethode weniger für eine exakte Absolutmessung des Dissoziationsfeldeffektes bestimmt, obwohl ihre Genauigkeit nahezu an die der Brückenmethode heranreicht. Dagegen gestattet sie auf Grund der direkten Verfolgung der Konzentrationsänderungen über die optische Dichte eine Messung des Feldeffektes in Fällen, bei denen Leitfähigkeitsmessungen nicht anwendbar sind.

BESCHREIBUNG DER APPARATUR

1. Anforderungen an die Methode

Hochspannungsimpulse der Größenordnung 100 kV/cm können nur für einige µsec an wässrige Elektrolytlösungen gelegt werden. Bereits Pulse von ca. 1 sec Dauer bringen reines Wasser zum Sieden.

Die Methode ist daher gerade zur Messung sehr kurzer Relaxationszeiten im Bereich von µsec geeignet. Dies erfordert natürlich Anstiegszeiten des Feldsprunges, die sehr viel kürzer als 1 µsec sein müssen, also die Vermeidung induktiver und zusätzlicher kapazitiver Komponenten im Entladungskreis. Weiterhin ist erforderlich, daß die Amplitude der Feldstärke während des Impulses annähernd denselben Wert hat. Sprungfunktionen dieser Art lassen sich prinzipiell durch die Entladung eines Kondensators für Zeiten erzeugen, die klein gegenüber der Zeitkonstanten $R \cdot C$ des Entladungskreises sind (R Widerstand der Meßzelle, C Kapazität des Kondensators). Verlangt man, daß innerhalb einer Meßzeit t_M die Spannung am Meßwiderstand um höchstens 1 % abfällt, so muß sein $RC \gg 10^2 t_M$.

Um bei niedrigen Meßwiderständen unabhängig von dieser Bedingung zu sein, kann an Stelle eines Kondensators ein Kabel verwendet werden. Nach der Meßzeit muß die im Kondensator bzw. Kabel noch gespeicherte Energie vernichtet werden. Dadurch werden übermäßige Erwärmung der Lösung und Funkendurchschläge in der Meßzelle weitgehend verhindert, die - wie oft beobachtet wurde - umso wahrscheinlicher auftreten, je größer die im Entladungskreis gespeicherte Energie ist.

Die Änderungen der Lichtintensität müssen unverzerrt registriert und übertragen werden. Dazu ist eine genügend große Bandbreite der Multiplieranordnung und der nachfolgenden oszillographischen Anzeige, sowie eine lineare Beziehung zwischen Lichtintensität und Photostrom erforderlich.
Die Forderungen großer Bandbreite, d.h. kleiner Anodenwiderstände, sowie hoher Empfindlichkeit, d.h. großer Anodenwiderstände, schließen sich gegenseitig aus. Der Multiplier muß daher möglichst hohe Photoströme liefern können, ohne dadurch das Rausch-Signal-Verhältnis wesentlich zu verschlechtern. Am besten eignen sich dazu Multiplier mit großer Photokathode und kleiner Dynodenzahl. Hoher Photostrom erfordert andererseits hohe Lichtintensitäten, die bei stark absorbierenden Lösungen nur durch Lampen mit hoher Lichtausbeute und lichtstarke Monochromatoren erreicht werden können.

Darüberhinaus muß es meßtechnisch möglich sein, bei einer Spannung bis zu 50 kV an der Meßzelle noch Signale bis zu 5 mV in geringem räumlichen Abstand vom Stoßkreis störungsfrei nachzuweisen.

2. Wirkungsweise der Methode

Abb. 1a gibt das Prinzipschaltbild der Anordnung wieder. Ein Hochspannungskabel (ca. 330 m) wird über den hochohmigen Widerstand R_A auf U_{oo}, maximal 50 kV, aufgeladen. Durch selbständiges Zünden der Kugelfunkenstrecke F_2 wird die Hochspannung über einen kleinen Sicherheitswiderstand R_S (10 Ω) an die Meßzelle gelegt.

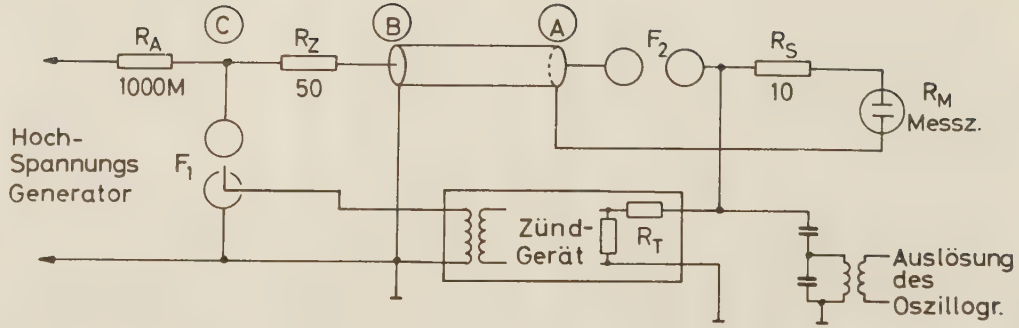


Abb. 1a

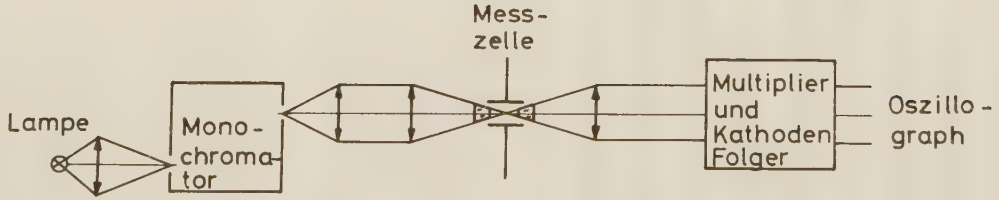


Abb. 1b

Abb. 1a Anordnung des Entladungskreises (schematisch)

Abb. 1b Optische Anordnung (schematisch)

Die Wirkungsweise soll zunächst beschrieben werden für den in der Praxis häufigsten Fall, daß der Widerstand der Meßzelle R_M sehr groß gegenüber der Impedanz des Kabels $Z(50\,\Omega)$ ist. Die Spannung fällt dabei auf einen, durch den Widerstand R_M der Meßzelle bestimmten Wert ab:

$$U_o = U_{oo} \frac{R_M}{R_M + Z + R_S}$$

der wegen $R_M \gg Z$ nicht wesentlich von U_{oo} verschieden ist.
Die Spannung U_o an der Meßzelle bleibt, unabhängig von R_M, solange exakt konstant, bis der Spannungssprung $\Delta U_o = U_{oo} - U_o$ nach zweimaligem Durchlaufen des Kabels ($2t_o \approx 3$ µsec) den Punkt (A) wieder erreicht. Dabei wird in der Messzelle die Energie

$$\frac{1}{2} C \left[U_{oo}^2 - (U_{oo} - 2\,\Delta U_o)^2 \right] = \frac{U_o^2}{R}\, 2\, t_o \qquad \text{dissipiert.}$$

Das Kabel entlädt sich so in Form von Treppenstufen über die Meßzelle. Wird nun, zu einem beliebigen Zeitpunkt, die Funkenstrecke F_1 gezündet, so sinkt das Potential im Punkte (C) auf den Wert 0, (der Hochspannungsgenerator ist durch den hohen Ladewiderstand vom Entladungskreis entkoppelt). Am Punkte (B) fällt die Spannung auf den Wert $\frac{U_B}{2}$, da zwischen (B) und (C) ein Widerstand R_Z gleich der Impedanz des Kabels liegt (U_B ist die zur Zeit des Zündens am Kabelende (B) liegende Spannung). Dieser Spannungssprung läuft als negative Rechteckswelle in das Kabel und wird am Kabelanfang (A) mit gleicher (negativer) Phase reflektiert, bringt also nach der Laufzeit t_o die Spannung in (A) auf den Wert 0. Die restliche im Kabel noch vorhandene Energie wird damit im Widerstand R_Z dissipiert.

Die Zündung der Funkenstrecke F_1 wird von außen so gesteuert, daß die Länge des Spannungsimpulses der nötigen Meßdauer entspricht. Dazu wird der Spannungsimpuls, der beim Zünden von F_2 an einem der Meßzelle parallel geschalteten Ohmschen Spannungsteiler R_T entsteht (wobei $R_T \gg R_M$), einem Zündgerät zugeführt, das seinerseits in einem induktiv angekoppelten Entladungskreis einen Hilfsfunken an der geerdeten Kugel der Funkenstrecke F_1 erzeugt. Der Einbau von Verzögerungsleitungen gestattet es, an die Meßzelle Impulse von 5, 15 oder 25 µsec zu legen.

Die optische Anordnung ist in Abb. 1b dargestellt. Zur Erreichung hoher Lichtintensitäten wird die leuchtende Fläche der Lampe in der Mitte der Meßzelle abgebildet. Die Änderungen der Lichtintensität werden über einen Multiplier und Kathodenfolger oszillographisch registriert. Die Relaxationszeit des chemischen Systems ist dabei sowohl beim Anstieg als auch beim Abfall des Impulses meßbar.

3. Der Entladungskreis

Kabelentladung

Rechtecksimpulse lassen sich bei einer Kabelentladung deshalb erzeugen, weil ein Kabel außer der Kapazität, die bei einem Kondensator einen exponentiellen Spannungsabfall zur Folge hat, noch induktive Eigenschaften besitzt. Spannungsänderungen am Eingang des Kabels wirken sich daher erst nach der Laufzeit der Wanderwelle t_o am Ausgang bzw. nach $2 \cdot t_o$ wieder am Eingang aus.

Die für das Kabel charakteristischen Parameter, Wellenwiderstand $\mathfrak{Z}$, Fortpflanzungsgeschwindigkeit v und Dämpfungskonstante α (bzw. die v und α zusammenfassende Fortpflanzungskonstante γ) sind bestimmt durch die Kabelkonstanten

C^K	Kapazität pro Längeneinheit
L^K	Induktivität pro Längeneinheit
G^K	Ableitung pro Längeneinheit
R^K	Ohmscher Widerstand pro Längeneinheit

und zwar ist

$$\gamma = \alpha + j\,\frac{\omega}{v} = \sqrt{(R^K + j\omega L^K)(G^K + j\omega C^K)}$$

$$\mathfrak{Z} = \frac{R^K + j\omega L^K}{G^K + j\omega C^K}$$

ω Kreisfrequenz

Für kleine Verluste, d.h. $R^K \ll \omega L^K$, $G^K \ll \omega C^K$ - diese Bedingung ist in sehr guter Näherung erfüllt - wird für die weiterhin interessierenden Größen v und Z

$$v = 1/\sqrt{L^K C^K} \qquad \text{(VII)}$$

$$Z = \sqrt{L^K/C^K}$$

und für die Laufzeit einer Welle in einem Kabel der Länge l

$$t_o = \frac{l}{v}$$

Für den Reflexionsfaktor, bei Abschluß des Kabels mit dem reellen Widerstand gilt allgemein

$$r = \frac{R - Z}{R + Z}$$

Für $R > Z$ erfolgt Reflexion mit gleicher Phase ($r > 0$), für $R < Z$ mit umgekehrter Phase ($r < 0$). Vollständige Reflexion tritt am offenen Ende ($r = +1$) und am kurzgeschlossenen Ende ($r = -1$) auf. Für $R = Z$ tritt keine Reflexion auf ($r = 0$).

Im folgenden wird der Spannungsverlauf am Widerstand R (Abb. 2a) qualitativ diskutiert, wenn sich das auf die Spannung U_{oo} aufgeladene Kabel, das am anderen Ende mit einem sehr hohen Widerstand abgeschlossen ist (offenes Ende), nach Schließen des Schalters S entlädt.

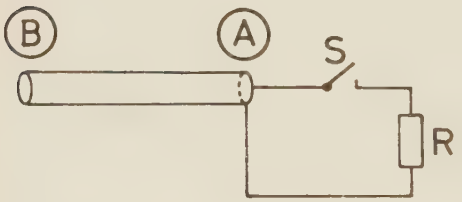


Abb. 2a Prinzipschaltung des Entladungskreises

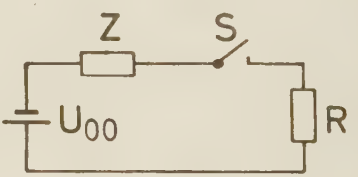


Abb. 2b Ersatzschaltbild eines unendlich langen Kabels (Wellenwid. Z)

Dabei sind drei Fälle zu unterscheiden

Fall a) $R > Z$

Zur Zeit $t = 0$, am Beginn der Entladung, fällt die Spannung am Widerstand R auf den Wert $U(t=0) = U_{oo} \cdot \frac{R}{R + Z}$

Der dadurch am Punkt (A) entstehende Spannungssprung $\Delta U_o = \frac{Z}{Z + R} U_{oo}$

läuft als negative Wanderwelle in das Kabel, wird nach der Zeit $t = t_o$ am offenen Ende (B) mit gleicher (negativer) Phase und gleichem Betrag reflektiert und bringt nach der Laufzeit $t = 2\,t_o$ die Spannung an R auf den Wert

$$U(t=2t_o-0) = U_{oo} - 2\,\Delta U_o$$

In (A) wird die ankommende Welle mit gleicher Phase (da $R > Z$), aber mit dem Betrag $r \cdot \Delta U$ reflektiert, sodaß nach der Reflexion die Spannung auf den Wert

$$U(t=2t_o+0) = U_{oo} - 2\,\Delta U_o - r\,\Delta U_o$$

abgefallen ist. Die jetzt in das Kabel laufende negative Wanderwelle des Betrages $r \cdot \Delta U$ wird wiederum am Punkt (B) reflektiert. Es wird damit analog am Punkte (A)

$$U(t=4t_o-0) = U_{oo} - 2\,\Delta U_o - 2r\,\Delta U_o$$

und nach weiterer Reflexion in (A) mit dem Reflexionsfaktor r

$$U(t=4t_o+0) = U_{oo} - 2\,\Delta U_o - 2r\,\Delta U_o - r^2 \cdot \Delta U_o$$

Allgemein gilt für $t = 2nt_o$

$$U(t=2nt_o) = U_{oo} - 2\,\Delta U_o(1 + r + r^2 + \ldots\ldots r^n) \qquad \text{(VIII)}$$

Das Kabel entlädt sich in diesem Fall nach einer "Treppenfunktion". Abb. 3a zeigt den Verlauf dieser Funktion für $R = 4Z$.

Für $R \gg Z$ folgt die Treppenfunktion annähernd einem exponentiellen Verlauf: Für die Steigung der Kurve zur Zeit $t = 2nt_o$ gilt näherungsweise

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = \frac{U(2(n+1)t_o) - U(2nt_o)}{2t_o}$$

$$= -2\,\frac{Z}{Z+R} \cdot \left(\frac{R-Z}{R+Z}\right)^n \cdot \frac{1}{2t_o}$$

mit $\alpha = \frac{Z}{Z+R}$ $\qquad r = \frac{R-Z}{R+Z}$

wird $\frac{dU}{dt} = -\alpha\, r^{t/2t_o}\, \frac{1}{t_o}$

Nach Integration und unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $U(t=0)=U_{oo}$

$$U(t) = U_{oo}\, \frac{2\alpha}{\ln r}\, e^{-t/\delta} \qquad \delta = \frac{-2t_o}{\ln r}$$

Dabei gilt für $R \gg Z$

$$\ln r = \ln\left(1-2\frac{Z}{R}\right) = -2\,\frac{Z}{R}$$

$$\frac{2\alpha}{\ln r} = 1\,;$$

Für die Zeitkonstante δ ergibt sich in dieser Näherung

$$\delta = t_o \frac{R}{Z} \qquad \left(\text{Gesamtkapazität des Kabels } C^K_{Ges} = C^K \cdot l\right)$$

t_o kann ausgedrückt werden durch die Kabelkonstanten (siehe Gleichung VII)

$$t_o = Z\, C^K_{Ges}$$

Damit wird $\delta = R\, C^K_{Ges}$, entspricht also genau der Zeitkonstanten, mit der sich ein Kondensator mit der Gesamtkapazität C^K_{Ges} des Kabels über einen Widerstand R entlädt.

Fall b) $\qquad R = Z$

Ist der Abschlußwiderstand gleich dem Wellenwiderstand der Leitung, so ist das Kabel reflexionsfrei abgeschlossen. Zu Beginn der Entladung fällt die Spannung an R auf

$$U(t=0) = U_{oo}\, \frac{R}{R+Z} = \frac{1}{2}\, U_{oo}$$

Der in das Kabel laufende negative Spannungssprung $\Delta U_o = \frac{U_{oo}}{2}$ wird am offenen Ende (B) mit gleicher (negativer) Phase reflektiert. Nach der Laufzeit $t = 2t_o$ ist damit die Spannung am Widerstand R

$$U(t=2t_o) = \frac{1}{2} \cdot U_{oo} - \Delta U_o = 0$$

Bei Abschluß mit dem Wellenwiderstand entlädt sich das Kabel in Form eines Rechteckimpulses. Dieser Fall ist, wenn R den Widerstand der Meßzelle darstellt, nur in Ausnahmefällen gegeben. Im allgemeinen ist der Eingang des Kabels (Punkt (A) in Abb. 1a) nicht angepaßt. Dieser Fall ist jedoch dann gegeben, wenn sich nach Zünden der Funkenstrecke F_1 das Kabel vom Ausgang (B) her (siehe Abb. 1a) entlädt. Die gesamte im Kabel gespeicherte Energie wird damit während der doppelten Laufzeit in R absorbiert.

Fall c) $R < Z$

Die Diskussion des Spannungsverlaufes am Widerstand R verläuft vollkommen analog zum Fall a). Der Reflexionsfaktor ist jedoch negativ. So fällt die Spannung zum Zeitpunkt der Entladung auf den Wert

$$U(t=0) = \frac{R}{R+Z} U_{oo} \ll U_{oo}$$

und es entstehen nach der ersten Reflexion am offenen Kabelende negative Spannungswerte.

Der in diesem Fall entstehende Spannungsverlauf am Kabelanfang ist in Abb. 3c dargestellt. Da hier, relativ zu U_{oo} nur kleine Spannungssprünge auftreten, eignen sich chemische Systeme mit sehr hoher Leitfähigkeit - abgesehen von der dabei auftretenden Erwärmung - zur Untersuchung eines

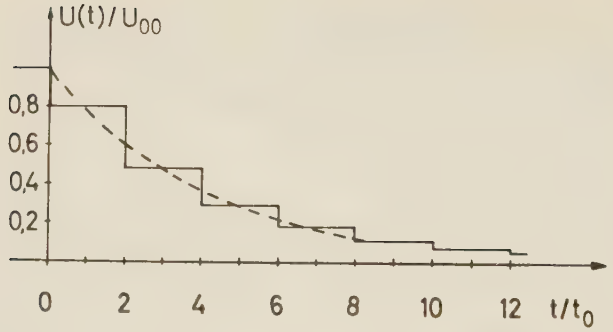


Abb. 3a

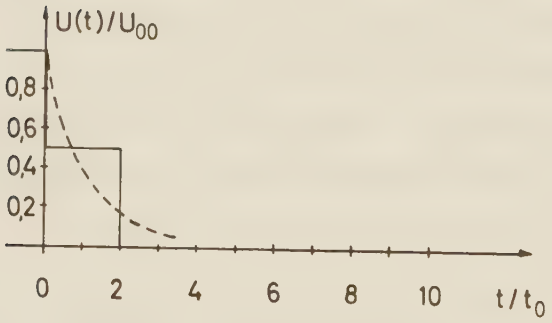


Abb. 3b

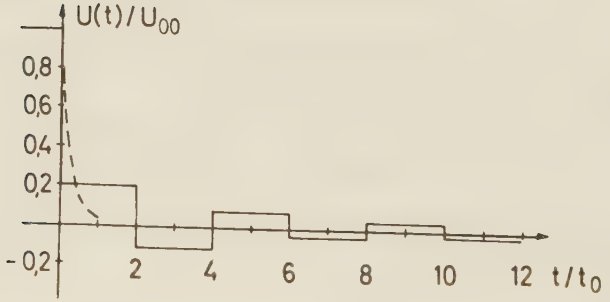


Abb. 3c

Abb. 3 Spannungsverlauf bei der Entladung eines Kabels (ausgezogene Linie) und eines entsprechenden Kondensators

a) R = 4Z b) R = Z c) R = Z/4

Feldeffektes weniger; dennoch treten auch in diesem Fall, ganz im Gegensatz zu einer Kondensatorentladung, Spannungssprünge auf, die eine Messung im Prinzip ermöglichen.

Der oben diskutierte Spannungsverlauf bei der Entladung eines Kabels läßt sich auf einfache Weise mathematisch ermitteln.

Ausgehend von den Vierpolgleichungen einer elektrischen Leitung

$$\begin{pmatrix} U_A \\ J_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh\gamma x & Z \sinh\gamma x \\ \frac{1}{Z}\sinh\gamma x & \cosh\gamma x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_x \\ J_x \end{pmatrix}$$

Index A, B bezieht sich auf Punkt (A), (B) in Abb. 2 x Ortskoordinate längs des Kabels x=0 in Punkt (A), x=ℓ in Punkt (B)

wird bei offenem Ende (B), d.h. $J_B = 0$ und bei Abschluß mit dem Widerstand R am Kabelanfang (A)

$$\frac{J_A}{U_A} = \frac{1}{R + Z\,\mathrm{ctgh}\,\gamma\ell} \qquad \gamma = j\omega\sqrt{LC} \text{ (siehe Gl. VII)}$$

$$\gamma\ell = j\omega t_o$$

Der Übergang vom Frequenzverhalten zum Zeitverlauf des Stromes J_A kann mit Hilfe einer Laplace-Transformation erhalten werden. Mit der Anfangsbedingung $U_A = U_{oo}$ für t = 0 ergibt sich für die Übertragungsfunktion

$$G(p) = \frac{J_A(p)}{U_{oo}} = \frac{1}{p(R + Z\,\mathrm{ctgh}\,pt_o)} \qquad \text{(IX)}$$

p Laplace-Variable

und für $J_A(t)$

$$\frac{J_A(t)}{U_{oo}} = \mathcal{L}^{-1}\left[G(p)\right]$$

Zur Berechnung der Umkehrtransformation wird Gleichung (IX) umgeformt

$$G(p) = \frac{1}{p(R+Z)} \cdot \frac{1 - e^{-2pt_o}}{1 - \frac{R-Z}{R+Z} \cdot e^{-2pt_o}}$$

$$= \frac{1}{R+Z} \left[\frac{1}{p} - \frac{2Z}{R+Z} \sum_{o}^{\infty} \left(\frac{R-Z}{R+Z} \right)^n \cdot \frac{e^{-2(n+1)pt_o}}{p} \right]$$

Mit Hilfe der Sprungfunktion $\sigma(t-t') = \begin{cases} 0 \text{ für } t < t' \\ 1 \text{ für } t \geqslant t' \end{cases}$ ergibt sich für den Zeitverlauf des Stromes:

$$\frac{J_A(t)}{U_{oo}} = \frac{1}{R+Z} \left[\sigma(t) - \frac{2Z}{R+Z} \sum_{o}^{\infty} \left(\frac{R-Z}{R+Z} \right)^n \sigma(t - 2(n+1)t_o) \right]$$

Mit $U_A(t) = R\, J_A(t)$ entspricht dies genau Gleichung (VIII).

Bisher wurde für die Beschreibung des Spannungsverlaufes bei einer Kabelentladung vorausgesetzt, daß der Abschlußwiderstand R reell ist.
Für die Meßzelle, die zusammen mit dem Sicherheitswiderstand R_S (s. Abb. 1) den Abschluß des einen Kabelendes bildet, ist diese Annahme nicht streng erfüllt. Parallel zum Ohmschen Widerstand R_M besitzt die Meßzelle eine Elektrodenkapazität C_M. Bei Beginn der Entladung ist die Meßzelle daher über die Kapazität C_M kurzgeschlossen. Die Spannung an der Meßzelle steigt an mit einer Zeitkonstanten ϑ, die durch die Kapazität C_M und den "inneren Widerstand" der Spannungsquelle, d.h. den Wellenwiderstand Z gegeben ist (siehe Ersatzschaltbild, Abb. 2b):

$$\vartheta = Z\, C_M$$

Da $Z = 50\,\Omega$, $C \approx 40$ pF ist, wird $\vartheta \approx 2\ 10^{-9}$ sec.

Der Anstieg des Feldes mit der Zeitkonstanten ϑ erfolgt also in Zeiten, die klein gegenüber den Meßzeiten im Bereich einer µsec sind. Auch bei jeder weiteren Reflexion treten diese "negativen" Spannungsspitzen auf, sie beeinflussen jedoch wegen ihrer kurzen Dauer das Relaxationsverhalten des chemischen Systems nicht.

Der Widerstand R_S dient als Sicherheitswiderstand zum Schutz der Meßzelle. Tritt nämlich, vor allem bei höheren Spannungen, ein Funkendurchschlag in der Meßzelle auf, so fällt die Spannung des Kabels nicht mehr an der Meßzelle sondern am Widerstand R_S ab. Dadurch wird die Zerstörung der Meßzelle verhindert.

Technische Ausführung

Für die Apparatur wurden ca. 330 m der HF-Leitung Typ RG218/U (HFE 5,0/17,3) der Firma Hackethal Draht und Kabelwerke AG verwandt;

Durchmesser des Innenleiters (massives Kupfer) 5 mm
Durchmesser des Außenleiters 20 mm

Dieses Kabel besitzt die elektrischen Konstanten

C^K = 100 pF/m L^K = 0,25 µH/m

R^K = 0,36 Ω/m G^K = vernachlässigbar

und eine Durchschlagsfestigkeit (für Gleichspannung) von 80 kV. Aus den Kabelkonstanten ergeben sich für den Wellenwiderstand Z = 50 Ω und die Forpflanzungsgeschwindigkeit $v = 2\ 10^{10}$ cm/sec.

Bei der Länge l = 330 m wird die Laufzeit der Wanderwelle im Kabel

$$t_o = 1,65\ \mu sec$$

Die Enden des Kabels sind über Hochspannungsstecker mit den Teilen des Entladungskreises verbunden, die die Funkenstrecken F_1, F_2 und die Widerstände R_Z, R_S enthalten. Der gesamte Entladungskreis ist konzentrisch aufgebaut, wobei an den Übergangsstellen auf möglichst gute Anpassung geachtet wurde, d.h. das Verhältnis der Durchmesser von Außen- zu Innenleiter besitzt an jeder Stelle des Kreises etwa denselben Wert.

Die Meßzelle, ebenfalls konzentrisch aufgebaut, schließt das eine Ende des Kreises ab. In Abb. 4 ist der Aufbau des Entladungskreises schematisch dargestellt. Die Einzelheiten der Konstruktion sind den Abb. 5 zu entnehmen.

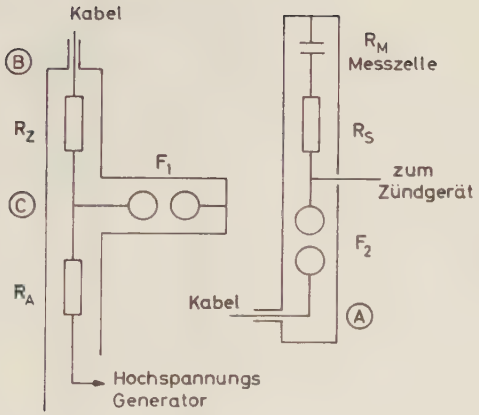


Abb. 4 Aufbau des Entladungskreises (schematisch)

Das Kabel wird mit einem Hochspannungsgenerator der Firma Neutronic, Modell 24MR, positiv gegen Erde - mit "Erde" ist immer der Schaltungsnullpunkt bezeichnet - aufgeladen. Zum Zünden der Funkenstrecke F_1 wird ein Hilfsfunken an der geerdeten Kugel erzeugt. Die durch die Halterung und die Kugel geführte Zuleitung endet in einem Metallzylinder, der mit der Kugeloberfläche abschließt und von der Metallkugel durch ein ca.1 mm dickes Röhrchen isoliert ist. Durch die Erzeugung eines Zündfunkens schaltet die Funkenstrecke bereits bei Spannungen, die weit unterhalb der Durchschlagsspannung der Luft liegen.

Nach dem Zünden der Funkenstrecke wird im Widerstand R_Z eine Energie von max. 40 Wsec in Zeiten von wenigen µsec dissipiert. Da dieser Wider-

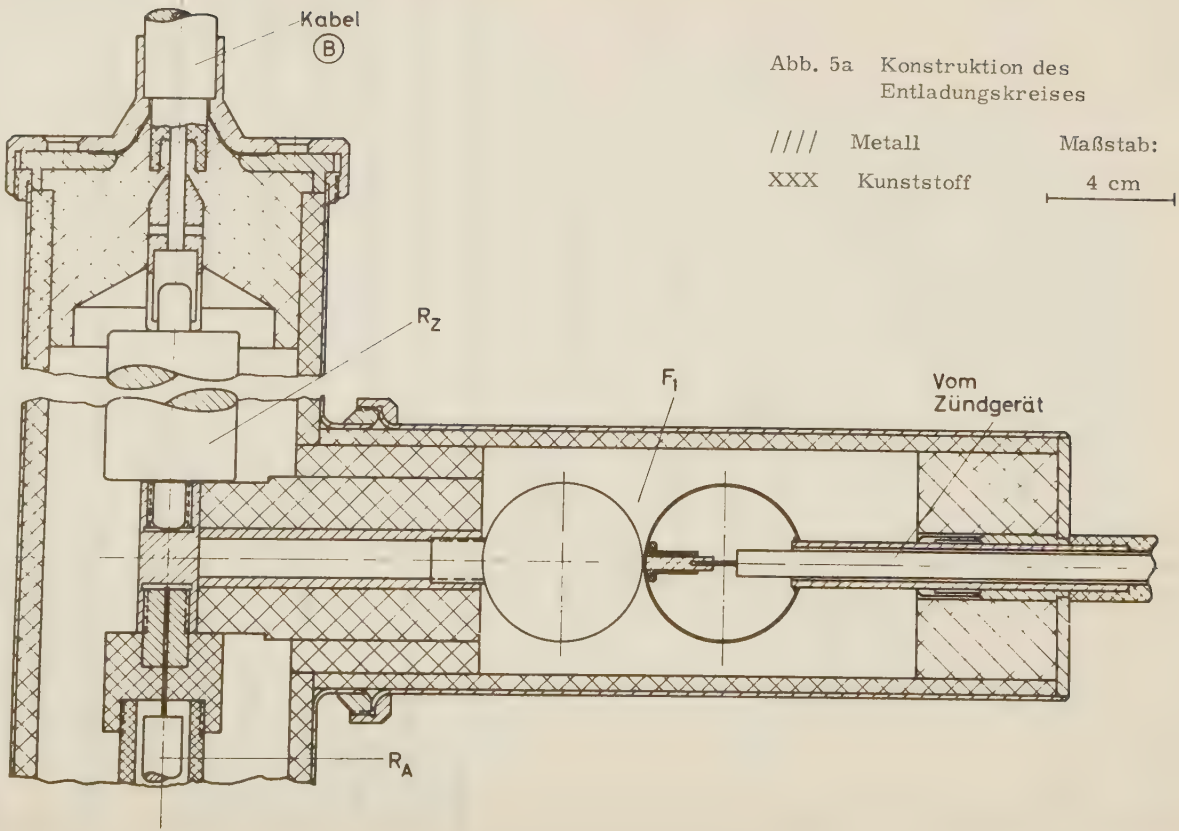


Abb. 5a Konstruktion des Entladungskreises

//// Metall

XXX Kunststoff

Maßstab:

4 cm

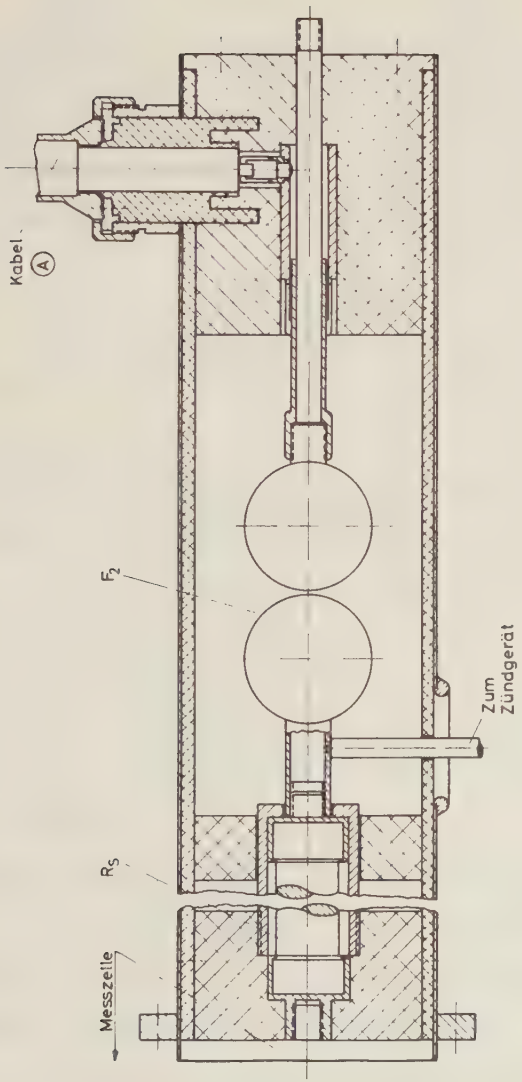


Abb. 5b Konstruktion des Entladungskreises

Maßstab: ⊢——⊣ 4 cm

stand also hohen Leistungsansprüchen genügen muß, wird für R_Z der Kohleschichtwiderstand der Firma Dralowid Typ SLKB 60 W, 50Ω±2 % gewählt.

An der Stelle (B) ist über eine Steckerverbindung das Kabel angeschlossen, das in dem in Abb. 5b gezeichneten Teil des Entladungskreises endet. Nach der Funkenstrecke F_2, deren Länge auf etwa 1/10 mm genau eingestellt werden kann, wird die Zuleitung für das Zündgerät aus dem koaxialen Kreis herausgeführt. Anschließend an den Widerstand R_S, Dralowid Typ SLKB 20 W, 10Ω±5 % wird die Meßzelle aufgesetzt (Abb. 6), deren geerdete Elektrode über ein Metallstück ((1) in Abb. 6) mit dem als Kühlmantel ausgebildeten Außenleiter (2) verbunden ist.

Die Durchschlagsspannung der Funkenstrecke F_2, deren Kugeln einen Durchmesser von 5 cm haben, beträgt für positive Spannung gegen Erde (20° C und 760 Torr)[28] bei einer Schlagweite von

5 mm	17,5 kV
10 mm	32,0 kV
15 mm	45,9 kV

4. Die Meßzelle

Die Meßzelle besteht aus drei getrennten Teilen: Einem Außenmantel, der die Quarzfenster enthält und den beiden Elektroden (Abb. 6).

Als Elektrodenmaterial wird Platinblech verwendet. Es wird auf die Zuleitungsrohre aufgelötet und in eine Kunststoffassung eingepaßt. Die Übergangsstelle Platin-Kunststoff ist, um ein Eindringen der Meßlösung zu verhindern, mit UHU-Plus verklebt. Sämtliche Kunststoffteile sind aus dem Polycarbonat

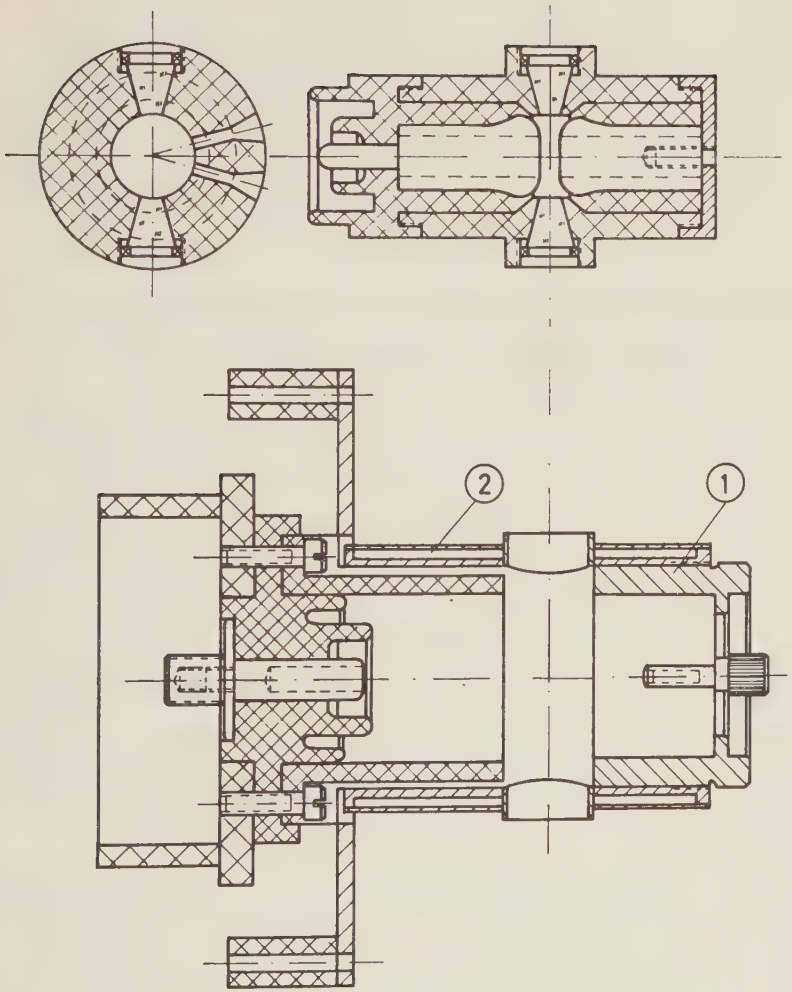


Abb. 6 oben: Meßzelle

unten: Verbindung zum Entladungskreis über Metallstück (1) und Kühlmantel (2)

Maßstab: ⊢——⊣ 2 cm

"Makrolon". Außenmantel und Elektroden umschließen ein Meßvolumen von ca. 2.2 ml. Dieses Volumen, von außen durch verschließbare Bohrungen zugänglich, wird mit Hilfe von Spritzen vollständig mit der Meßlösung gefüllt. Im Gegensatz zu Zellen bei Temperatursprungmessungen ist dies möglich, da hier keine größeren Volumenänderungen, die zur Zerstörung der Zelle führen würden, eintreten.

Die Quarzfenster sind konisch ausgeführt und werden mit einem Kunststoffring in den Außenmantel gepreßt. Die konische Form der Fenster gestattet es Lichtbündel von einem größeren Raumwinkel als es mit zylindrischen Fenstern möglich wäre, in die Meßzelle zu fokussieren. Der Lichtweg in der Meßzelle beträgt d = 2,0 cm. Die Elektroden der bei den unten beschriebenen Messungen verwandten Zelle haben einen Abstand von 5 mm. Die Elektroden sind nicht exakt plan über ihre gesamte Fläche. Da scharfe Kanten, d.h. hohe lokale Feldstärken, die zu Funkendurchschlägen führen können, vermieden werden müssen, sind die Elektroden am Rand leicht gekrümmt. Infolgedessen entsteht ein größeres Streufeld, die Feldstärke ist in der Nähe der Fenster etwas geringer.

Diese Meßzelle ist daher für Absolutmessungen des Feldeffektes, bei denen es auf eine exakt definierte Feldstärke ankommt, weniger geeignet. Für Relaxationsmessungen dagegen, bei denen nur der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderungen von Interesse ist, spielt die Randstreuung des elektrischen Feldes keine Rolle.

5. Das Zündgerät (siehe Abb. 7)

Die nach dem Zünden der Funkenstrecke F_2 auftretende positive Spannung wird über einen hochohmigen Spannungsteiler und eine Koppelkapazität an das Steuergitter des Thyratrons PL 21 (Valvo) gelegt, dem eine der Höhe des Spannungssprunges entsprechende negative Vorspannung gegeben werden kann. Das Kathodenpotential dieses Thyratrons steigt nach dem Zünden von 0 auf +450 V. Diese Spannung dient, nach wahlweisem Durchlaufen einer Laufzeitkette, zum Zünden eines zweiten Thyratrons PL 345 (Valvo).

Das Thyratron PL 345 dient als Schalter in einem Entladungskreis, der aus der auf +2575 V aufgeladenen Kapazität von 0,1 µF und einem Transformator besteht, dessen Sekundärseite an die Hilfsfunkenstrecke gelegt ist. Das Verhältnis der Windungszahlen von Primär- und Sekundärwicklung des Transformators ist ca. 1:2. Bei der wegen der schwachen Dämpfung des Kreises oszillierenden Entladung treten an der ca. 1 mm weiten Hilfsfunkenstrecke Spannungen auf, die weit über der Durchschlagsspannung der Luft liegen und einen starken Funken für die Zündung der Funkenstrecke F_1 erzeugen.

Die Laufzeitkette besteht auf 13 Tiefpassgliedern mit Induktivitäten von 1 bis 3 mH und Kapazitäten von ca. 5 nF. Da der Wellenwiderstand dieser Leitung in der Größenordnung von 500 Ω liegt, der Eingangswiderstand der Schaltung jedoch groß gegen 50 kΩ , d.h. groß gegen den Widerstand, an dem die Eingangsspannung abfällt sein muß, ist eine Widerstandstransformation nötig. Sie wird durch Zwischenschalten des Thyratrons PL 21 mit dem Kathodenwiderstand 1 kΩ erreicht.

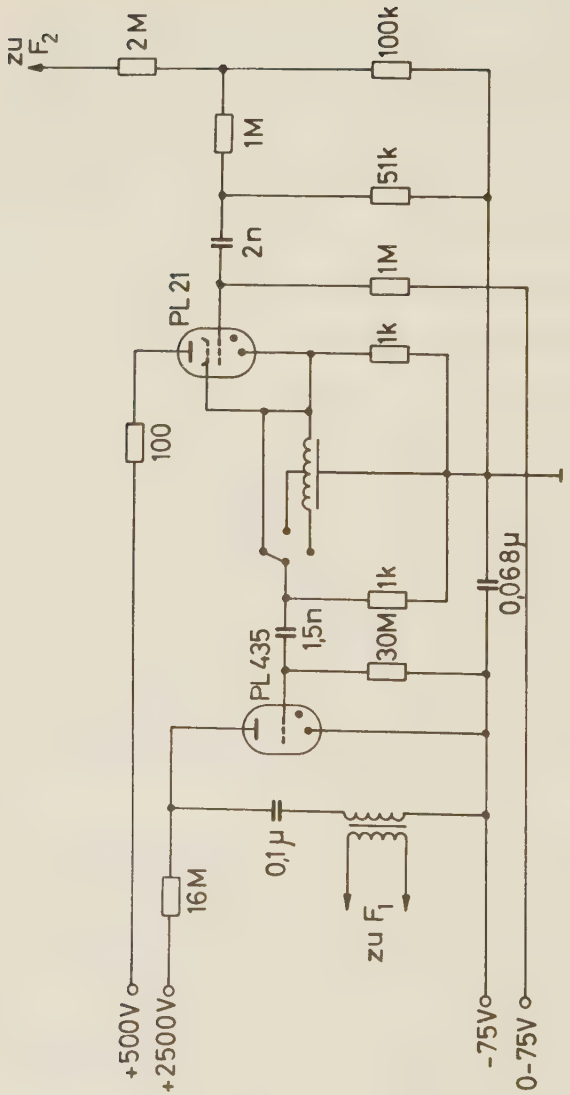


Abb. 7 Schaltung des Zündgerätes

Mit dieser Schaltung lassen sich Verzögerungszeiten von ca. 5, 15 und 25 µsec erreichen. Die ohne Zwischenschaltung der Laufzeitkette entstehende Verzögerung von 5 µsec ist durch die Schaltzeiten der Thyratrons und den verzögerten Spannungsanstieg in der Sekundärwicklung des Transformators bedingt.

6. Die optische Anordnung

Die Lichtquelle, für die je nach der geforderten Intensität und dem Wellenlängenbereich eine Jod-Quarz-Wolframdrahtlampe (40 W) oder eine Xe-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia, 200 W) eingesetzt wird, wird mit einer Linse auf den Eintrittsspalt eines lichtstarken Gittermonochromators (Bausch und Lomb) - und damit durch die Optik im Monochromator auch auf den Austrittsspalt - abgebildet. Der Austrittsspalt wird durch zwei weitere Linsen in der Mitte der Meßzelle abgebildet. Durch diese Fokussierung des Bildes der Lichtquelle in die Meßzelle wird ein höchstmöglicher Lichtleitwert für die optische Anordnung erreicht. Über eine weitere Linse, deren Brennpunkt in der Zelle liegt, trifft das aus der Zelle austretende stark divergierende Lichtbündel parallel auf die Photokathode, die dadurch in beliebigem Abstand von der Meßzelle gut ausgeleuchtet wird.

Zur Registrierung wird der 4-stufige Photomultiplier XP 1080 (Telefunken) verwandt, der eine relativ große Kathodenfläche (ϕ 20 mm) besitzt. Die Schal-

tung des Multipliers und des anschließenden Kathodenfolgers ist in Abb. 8 wiedergegeben.

Der Multiplier kann als Stromquelle aufgefaßt werden, die einen von der Lichtintensität abhängigen Photostrom i liefert. Die Größe des Anodenwiderstandes R_a bestimmt einerseits die Größe der Meßspannung $U = R_a \cdot i$ zum anderen auch die erreichbare Bandbreite. Die Anstiegszeitkonstante eines Stromimpulses ist gegeben durch $\delta = R_a \cdot C$, wobei C die Summe aller dem Anodenwiderstand parallel geschalteten Kapazitäten bedeutet. Der Einfluß der Leitungskapazitäten und die Eingangskapazität des Oszillographen lassen sich durch eine Widerstandstransformation ausschalten, die durch Kathodenfolger erreicht wird. Der Ausgangswiderstand der beiden Kathodenfolgerstufen liegt in der Größenordnung von 10 Ω.
Die für die Begrenzung der Bandbreite verantwortliche Kapazität ist damit nur durch die Kapazitäten des Multipliers und des Kathodenfolgereinganges gegeben; sie hat die Größenordnung von 20 pF.

Die Bedingung $\delta < 2\ 10^{-7}$ sec erfordert Anodenwiderstände von $< 10^4 \Omega$.
Der Multiplier XP 1080 liefert bis zu 150 μA im linearen Bereich von Lichtintensität und Photostrom; Sättigung tritt erst bei mehreren hundert μA ein. Da bei Relaxationsmessungen nur der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderungen interessiert, ist es nicht nötig im linearen Bereich des Multipliers zu arbeiten.*) Es lassen sich daher bei $R_a = 10$ kΩ Spannungen von

*) Für kleine Änderungen des Photostromes ist eine lineare Beziehung zur Änderung der optischen Dichte immer gegeben.

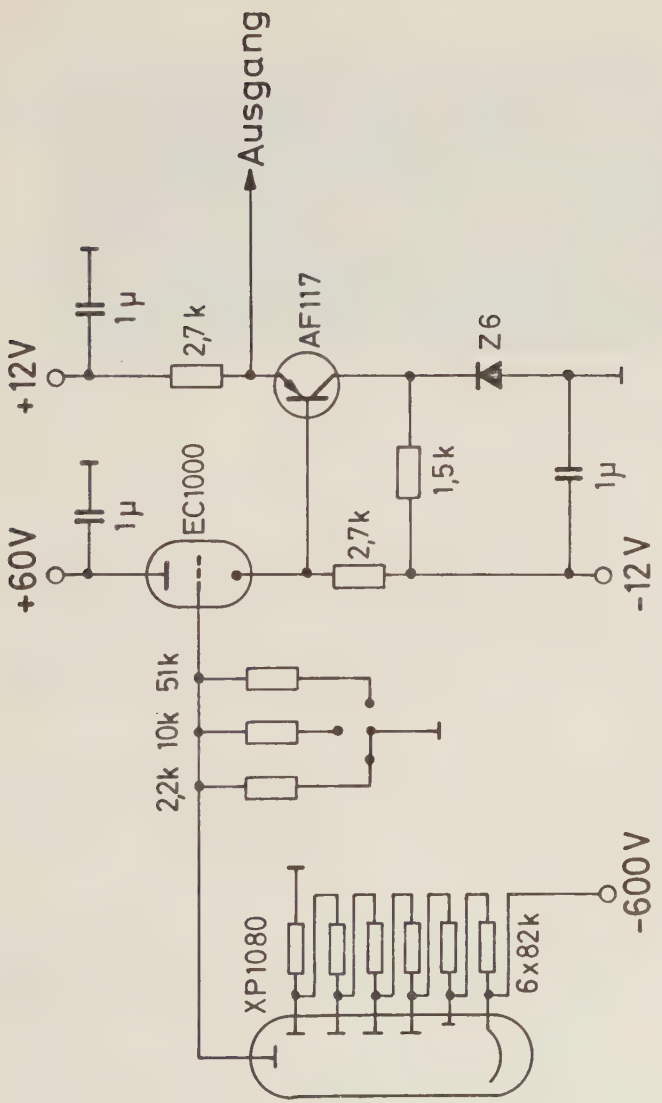


Abb. 8 Schaltung von Multiplier und Kathodenfolger

mehreren Volt erreichen. Sollen noch Relaxationseffekte von einigen Promille nachgewiesen werden, so sind Signalspannungen von einigen mV mit einer Bandbreite von ca. 1 MHz zu registrieren. Dazu wird der Tektronix-Oszillograph 543 A benutzt, der zusammen mit dem Einschub Typ L bei Auslenkungen bis zu 5 mV/cm eine Bandbreite von 24 MHz besitzt.

Die Grenze der erreichbaren Empfindlichkeit ist durch die Rauscheigenschaften des Multipliers bestimmt. Bei R_a = 10 kΩ ergab sich ein Rausch-Signal-Verhältnis von ca.

1:400	bei	= 450 mμ
1:800	bei	= 500 mμ
1:800	bei	= 550 mμ
1:300	bei	= 600 mμ

Die in Teil III beschriebenen Messungen wurden bei einem Anodenwiderstand von 10 kΩ durchgeführt. Die exakte Bestimmung der Anstiegszeitkonstante ergab $\delta(10k)$ = 0,25 μsec. Der Wert wurde auf zwei voneinander unabhängige Weisen bestimmt:

1. Aus der Messung der Rauschbandbreite; bei konstanter Wellenlänge wird die Rauschamplitude mit einem selektiven Röhrenvoltmeter gemessen.

2. Als Anstiegszeit des Feldeffektes am System ß-Dinitrophenol/H_2O (pK = 3,85, $c_o = 10^{-4}$ M, pH = 3,6), dessen theoretische Relaxationszeit ca. 0,05 μsec beträgt.

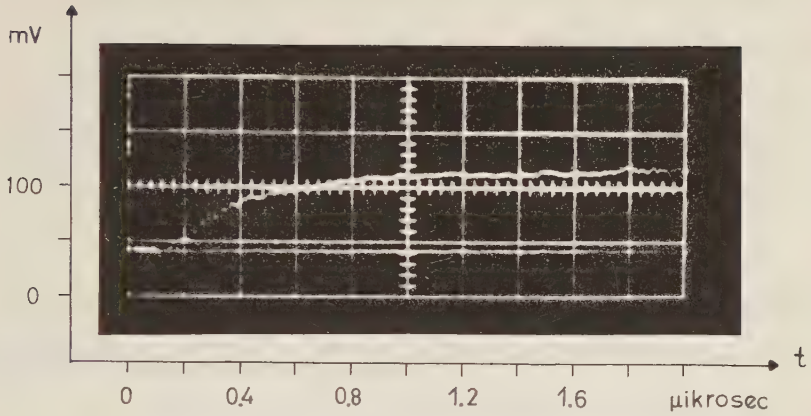
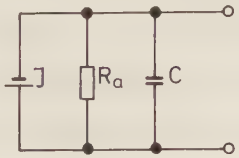


Abb. 9 Apparatekonstante δ der Multiplieranordnung bei einem Anodenwiderstand R_a = 10 kΩ , δ = 0,25 µsec

Aus den Messungen der Rauschbandbreite ergab sich, daß bei R_a = 10 kΩ bereits leichte Abweichungen vom theoretischen Verlauf der Übertragungsfunktion, entsprechend dem Ersatzschaltbild



auftreten. Diese Abweichungen werden bei Anodenwiderständen $<$10 kΩ so erheblich, daß ein kleinerer Arbeitswiderstand kaum noch eine Verkürzung der Zeitkonstante bringt. Da der Kathodenfolger Rechtecksimpulse von 10^{-7}sec Anstiegszeit praktisch noch unverändert überträgt, ist die Verschlechterung der Bandbreite dem Multiplier XP 1080 zuzuschreiben.

Bei einer Zeitkonstante δ der Apparatur liegen die Verzerrungen der Relaxationskurve für Zeiten $\tau > 4\delta$ bereits innerhalb der Meßgenauigkeit. Da die Anstiegszeit δ genau bekannt ist, lassen sich jedoch auch Kurven mit $\tau \approx 2\delta$ auswerten, wenn man sie "entzerrt". Mit dieser - nicht sehr genauen - Methode lassen sich mit dem Multiplier XP 1080 bei einem Anodenwiderstand von 10 kΩ Relaxationszeiten bis ca. 0,5 µsec bestimmen.

7. Störungen

Als eines der schwierigsten Probleme erwies es sich, die durch elektrische und magnetische Einstreuung auftretenden Störungen zu beseitigen. Während an der Meßzelle Spannungen bis zu 50 kV liegen, müssen noch Relaxationssignale nachweisbar sein, die oberhalb des - unvermeidlichen - Rauschpegels des Multipliers liegen. Dies wurde durch die im folgenden aufgeführten Maßnahmen weitgehend erreicht:

1. Die Schaltungsnullpunkte des Hochspannungs-Impulskreises und des Registrierkreises (Multiplier, Oszillograph) müssen vollkommen entkoppelt sein, da bei der Entladung hohe Stoßspannungen in den Erdleitungen entstehen. Die Anlage wird daher nicht geerdet. Zur Vermeidung kapazitiver Kopplung werden in die Netzzuleitungen von Hochspannungsgenerator und Oszillograph Drosselinduktivitäten geschaltet; außerdem muß das Gehäuse des Multipliers mindestens einen halben Meter von dem des Entladungskreises entfernt sein. Zur Auslösung des Oszillographen wird der an einem kapazitiven Spannungsteiler entstehende Impuls über einen Impulstransformator - d.h. einen Transformator mit kleiner Streuinduktivität - an den Triggereingang des Oszillographen gelegt.

2. Zur Spannungsversorgung des Multipliers und Kathodenfolgers werden isoliert aufgestellte Batterien verwendet.

3. Sämtliche Teile des Registrierkreises müssen abgeschirmt sein. Um das Multipliergehäuse wird ein Mantel aus μ-Metall gelegt und die Zuleitungskabel in einem Metallschlauch (Eisen) geführt. Auch der Oszillograph befindet sich in einem Eisengehäuse.

4. Es muß die günstigste räumliche Anordnung des Registrierkreises relativ zum Entladungskreis gefunden werden.

Werden diese Forderungen beachtet, so tritt auch bei Empfindlichkeiten bis 5 mV/cm nur während der Reflexionen an der Meßzelle leichte Einstreuung, die die Rauschspannung übersteigt, auf.

8. Physikalische Effekte in der Meßzelle

Wird die Meßlösung einem hohen elektrischen Feld ausgesetzt, so können neben der zu untersuchenden Feldabhängigkeit des chemischen Systems noch andere physikalische Effekte die Messung beeinflussen. Darunter fallen vor allem die Erwärmung der Lösung und Polarisationserscheinungen.

Die Temperaturerhöhung ΔT der Lösung ergibt sich zu $\Delta T = 0.24 \frac{E^2 \sigma \Delta t}{c_p \rho}$

Dabei bedeuten

- E elektrische Feldstärke in (V/cm)
- σ Leitfähigkeit der Lösung ($\Omega^{-1} cm^{-1}$)
- ρ Dichte der Lösung (g/cm^3)
- Δt Dauer des Impulses
- c_p spezifische Wärme der Lösung nach Druckausgleich (cal/g Grad)

Bei E = 70 kV/cm, $\sigma = 5\ 10^{-6}$ bis $5\ 10^{-5}$ (dies entspricht Zellwiderständen R_M von 3 bis 30 kΩ) und Impulsdauern von 5 bis 25 μsec - Werte, wie sie größenordnungsmäßig bei den Messungen verwandt wurden - tritt eine Temperaturerhöhung von $0,03 \lesssim \Delta T \lesssim 1,5^{\circ}C$ ein ($c,\rho \approx 1$).

Bei optischer Beobachtung der Konzentrationen spielt nur die mit der Temperaturerhöhung verbundene Änderung der Gleichgewichtskonstanten eine Rolle - im Gegensatz zur Messung der Leitfähigkeit, die zusätzlich von der stark temperaturabhängigen Ionenbeweglichkeit bestimmt wird.
Solange nur das dynamische Verhalten des chemischen Systems interessiert, ist die Temperaturänderung von untergeordneter Bedeutung. Zur Bestimmung der Absolutgröße des Feldeffektes ist, falls nötig, eine entsprechende Korrektur durchzuführen.

Polarisation tritt auf, wenn die zu den Elektroden gewanderten Ionen dort nicht sofort entladen werden; es baut sich eine Raumladung auf, die ein dem äußeren Feld entgegengerichtetes Feld erzeugt. Die zum Entstehen der Raumladung nötige Zeit ist durch die Geschwindigkeit der Ionen v und den Elektrodenabstand bestimmt.
Daher ist es zweckmäßig, möglichst große Elektrodenabstände zu wählen. Für E = 100 kV/cm und einen Abstand d = 0,5 cm liegt der Zeitbereich, in dem stationäre Verhältnisse vorliegen, in der Größenordnung

$$\delta t \approx \frac{d/2}{u \cdot E} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{u}$$

u = elektrische Beweglichkeit der Ionen

Während sich Polarisation bei Leitfähigkeitsmessungen durch eine Zunahme des Meßzellen-Widerstandes störend bemerkbar macht, liegen die Verhältnisse bei optischer Beobachtung weit günstiger. Da das Lichtbündel den Bereich in der Nähe der Elektroden nicht erfaßt, sollten Polarisationserscheinungen erst dann auftreten, wenn das Gegenfeld einen merklichen Abfall der von außen aufgeprägten Feldstärke in der Lösung bewirkt.

Das Proton besitzt eine Beweglichkeit von $u = 33 \cdot 10^{-4} cm^2/Vsec$; damit wird $\delta t = 750$ µsec. Polarisationseffekte sollten daher bei Meßzeiten von einigen µsec nicht auftreten. Sie wurden bisher auch nicht beobachtet.

MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Relaxationsmessungen mit der in Teil II beschriebenen Apparatur wurden durchgeführt an den protolytischen Reaktionen der Sulfophtaleine Bromkresolpurpur und Phenolrot (Phenolsulfophtalein).

Die Sulfophtaleine sind Triphenylmethanfarbstoffe mit zwei gleichwertigen auxochromen Gruppen. Der dritte Phenylkern trägt eine Sulfogruppe in O-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom.

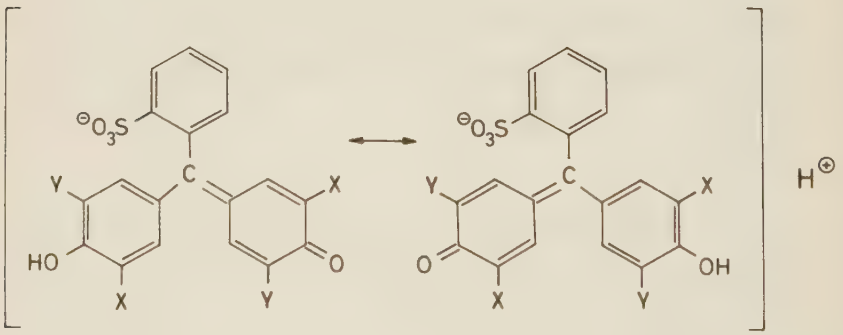


Abb.10 Bromkresolpurpur X = Br, Y = CH_3

Phenolrot X = H, Y = H

In wässriger Lösung kann ungehinderte Wechselwirkung der π-Elektronensysteme - mit chinoiden und benzoiden Grenzstrukturen - auftreten. Das Verhalten dieser Farbstoffe bei verschiedenen Dissoziationsstufen wurde bereits eingehend von SCHWARZENBACH[29] untersucht. Beim Durchlaufen

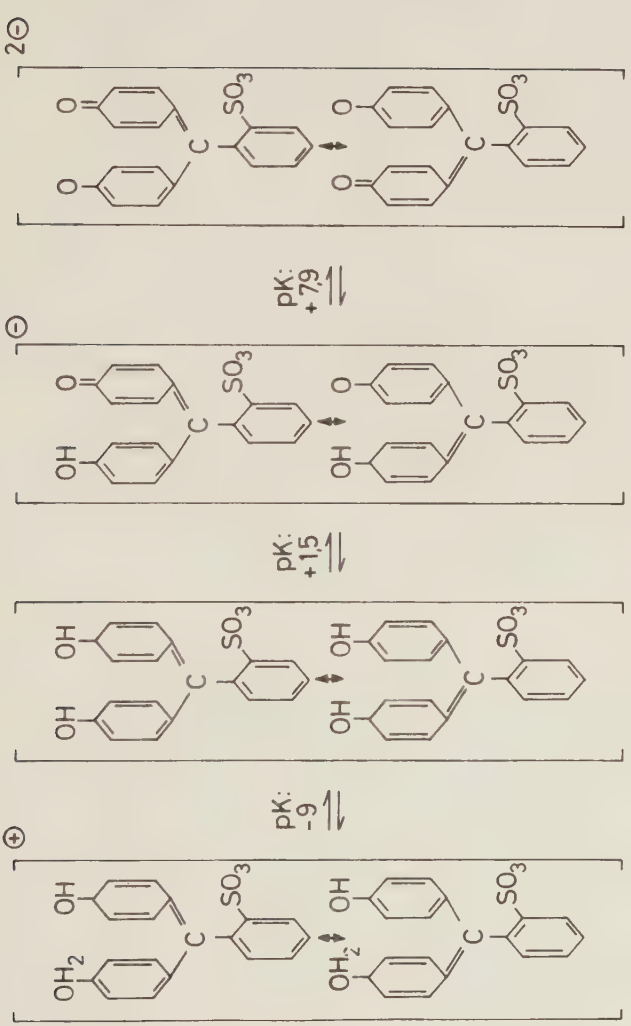


Abb. 11 Protolytische Reaktionen von Phenolrot (nach Schwarzenbach)

der pH-Skala treten periodische Farbumschläge auf, die Schwarzenbach mit den Resonanzmöglichkeiten der Moleküle korreliert. Die möglichen protolytischen Reaktionen sind in Abb. 11 (nach Schwarzenbach) am Beispiel des Phenolrots dargestellt.

System Bromkresolpurpur / H_2O

Die Substanz (Fluka) wurde durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Beim Test auf Reinheit mittels Elektrophorese in Boratpuffer traten Verunreinigungen in Form von Banden nicht auf. Es scheint jedoch eine schwach gelbliche Komponente bevorzugt auf dem Papier absorbiert zu werden, möglicherweise ein Zersetzungsprodukt, da sich auch die Bande nach einiger Zeit

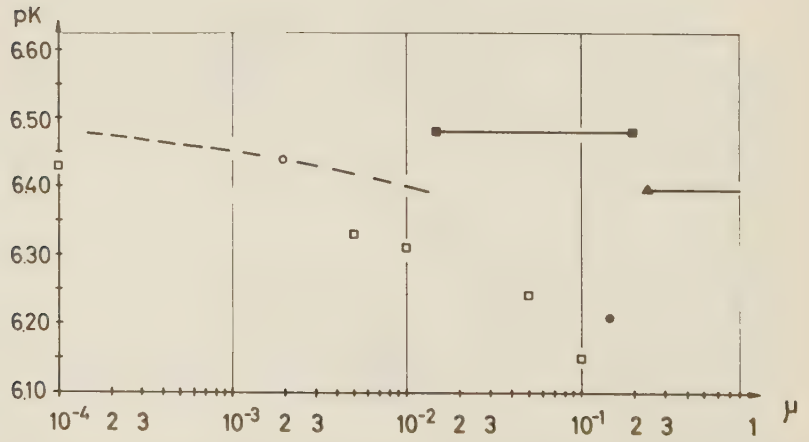


Abb. 12 pK-Werte von Bromkresolpurpur in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (umgerechnet auf T = 15°C nach Kolthoff)

Kolthoff[30] □ eigene Messung ● spektralphotometrisch
Kortüm[31] ■ ▲ ○ potentiometrisch

irreversibel gelblich verfärbt.

Das Anion A^{2-} absorbiert bei λ = 588 mμ; $\varepsilon_A(588) = 6.8 \cdot 10^4$ $(M^{-1}cm^{-1})$
AH^- bei ca. λ = 432 mμ; $\varepsilon_{AH}(432) = 2.4\ 10^4$ $(M^{-1}cm^{-1})$

Bei λ = 490 mμ gehen die Absorptionskurven durch einen isosbestischen Punkt. Die in der Literatur angegebenen pK-Werte in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ sind in Abb. 12 zusammengestellt (umgerechnet auf 15 °C). Zur Berechnung der Ionenkonzentrationen werden die in der Abbildung gestrichelt eingezeichneten Werte verwandt. Da die Feldeffekte im allgemeinen nur wenige Prozent betragen, wird dieser Wert nicht für verschiedene Feldstärken korrigiert.
Aus der Titrationskurve läßt sich der erste pK-Wert zu pK_1 = 1.9 abschätzen. Er liegt zwar in der Größenordnung der pK-Werte von Sulfonsäuren, ist aber (nach Schwarzenbach) der Dissoziation der ersten Phenolgruppe zuzuordnen.

Die kinetischen Messungen wurden bei der Temperatur T = 15 °C im pH-Bereich 4.7 bis 6.3 ($\mu \lesssim 2 \cdot 10^{-4}$) durchgeführt; beobachtet wurde bei ca. 560 mμ. Die Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser angesetzt und längere Zeit mit gereinigtem Stickstoff gespült. Auch das Füllen der Meßzelle erfolgte unter Stickstoff. Zur pH-Messung wurde das Polymetron Gerät D 42 verwendet und mit NBS-Standards[31] geeicht.

Die Abb. 13 gibt einige der erhaltenen Relaxationskurven wieder. Innerhalb der Meßgenauigkeit lassen sie sich durch eine einzige Relaxationszeit beschreiben. Sie tritt sowohl am Anstieg als auch am Abfall des Impulses auf.

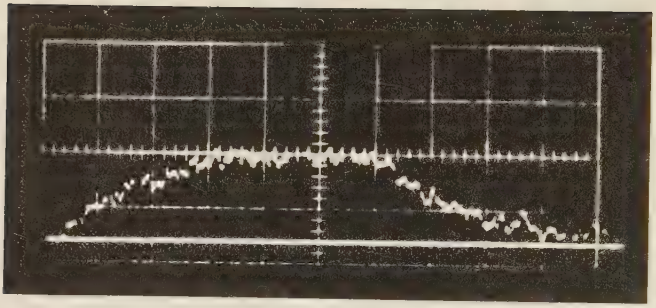


Abb. 13a
2 µsec/cm

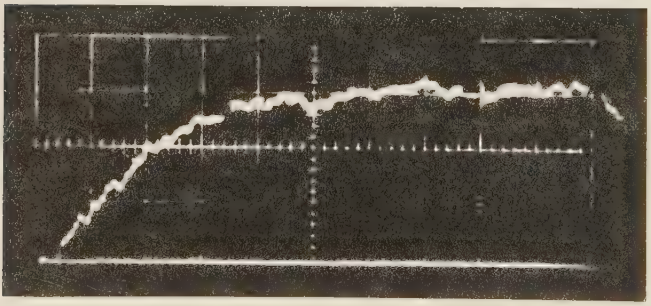


Abb. 13b
1 µsec/cm

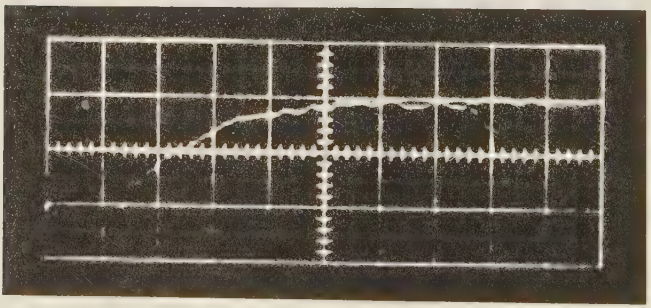


Abb. 13c
0,5 µsec/cm

Abb. 13 Relaxationskurven beim System Bromkresolpurpur/H_2O

a) $c_o = 7,5\ 10^{-6}$ pH = 6,04 τ = 2,9 µsec (Anstieg)

b) $c_o = 3,8\ 10^{-5}$ pH = 5,2 τ = 1,7 µsec

c) $c_o = 2,35\ 10^{-4}$ pH = 4,75 τ = 0.7 µsec

Im gewählten pH-Bereich spielt nur die Reaktion

$$A^{2-} + H^{+} \underset{k_D}{\overset{k_R}{\rightleftharpoons}} AH^{-}$$

eine Rolle; daher sollte sich, entsprechend Gleichung (II) eine lineare Beziehung von $\frac{1}{\tau}$ und $(c_A + c_H)$ ergeben. In Tabelle 2 und Abb. 14 sind die Meßwerte angegeben.

Tabelle 2

c_o (M)	pH	$(C_A + C_H)$ (M)	$1/\tau$ (sec^{-1})
$3.42\ 10^{-6}$	6.17	$1.75 \cdot 10^{-6}$	$1.85 \cdot 10^{5}$
	6.31	1.79	1,95
$7.52\ 10^{-6}$	6.04	2.78	2.65
$2.14\ 10^{-5}$	5.62	4.80	4.90
	6.00	5.95	6.00
	5.19	7.50	5.40
$3.76\ 10^{-5}$	5.84	7.90	6.20
	5.20	8.00	5.85
$7.8\ 10^{-5}$	5.33	9.40	8.36
	5.00	11.80	9.30
$2.35\ 10^{-4}$	4.74	22.00	14.80

Die bei den Meßpunkten eingezeichneten Fehlergrenzen stellen die bei der Auswertung erhaltenen Streuungen der gemessenen Relaxationszeiten dar.

Die Auswertung nach Gleichung (II) ergibt für die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante

$$k_R = 8 \cdot 10^{10} \pm 10\ \%\ (M^{-1} sec^{-1})$$

Die Bestimmung von k_D aus dem Ordinatenabschnitt liefert nur einen unge-

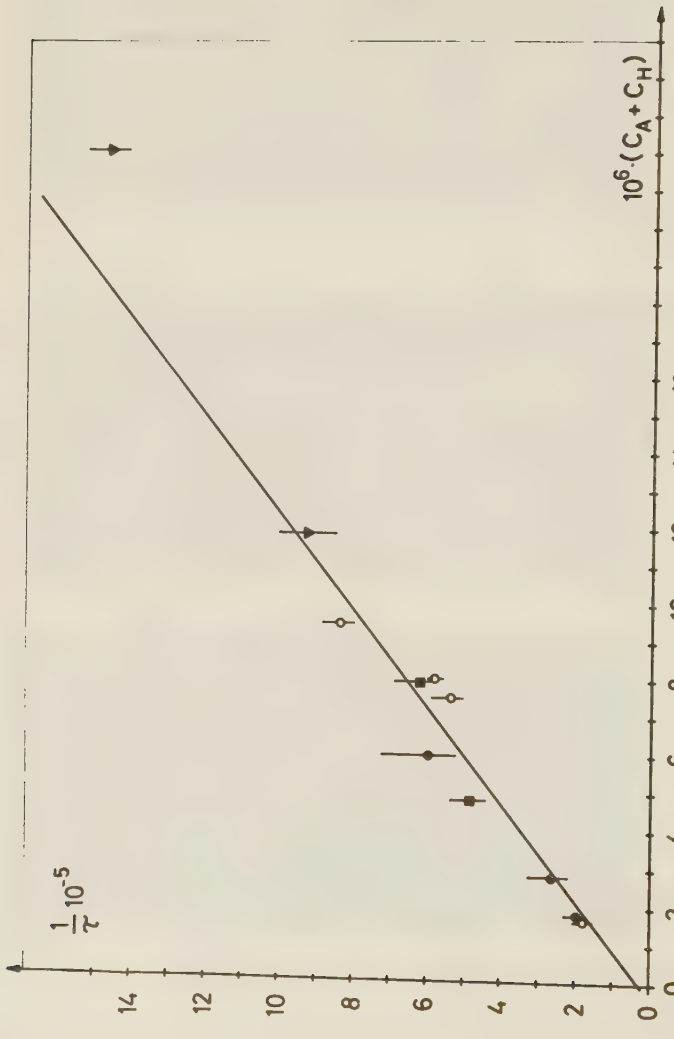


Abb. 14 Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten beim System Bromkresolpurpur / H_2O pH-Bereich 4.7 bis 6.3 (siehe Tabelle 2)

fähren Wert.

Da jedoch

$$\frac{k_D}{k_R} = K = 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

sein muß, läßt sich k_D berechnen zu

$$k_D = 2.4\ 10^4 \ (\text{sec}^{-1})$$

Dieser Wert steht nicht im Widerspruch zu der aus der Meßkurve extrapolierten Größe.

System Phenolrot / H_2O

Die Ausgangssubstanz (Merck) zeigte beim Test auf Reinheit mittels Hochspannungselektrophorese (in 0.1 M Boratpuffer) stärkere Verunreinigungen, die als schwach gelbliche, fluoreszierende Banden bei R_f ca. 0.5 und 0.72 und als fluoreszierende Banden bei R_f ca. 0.58 und 0.83 in Erscheinung traten. Durch mehrfaches Umfällen aus alkalischer Lösung in HCl, wobei jeweils nur die zuerst ausfallende Fraktion verwendet wurde gelang es, diese Verunreinigungen weitgehend auszuscheiden. Das Elektropherogramm der zur Messung benutzten Substanz zeigte nur mehr schwach fluoreszierende Banden bei R_f ca. 0.5 und 0.72.

Das Anion A^{2-} absorbiert bei $\lambda = 557$ mμ, $\varepsilon_A(557) = 6.2 \cdot 10^4 (M^{-1}\ cm^{-1})$
und AH^- bei $\lambda = 432$ mμ, $\varepsilon_{AH}(432) = 2.16\ 10^4 (M^{-1}\ cm^{-1})$
Die Absorptionskurven gehen bei $\lambda = 480$ mμ und $\lambda = 367$ mμ durch einen isosbestischen Punkt.

Abb. 15 zeigt die in der Literatur angegebenen pK-Werte zusammen mit den eigenen Meßwerten in Abhängigkeit von der Ionenstärke (falls nötig umgerechnet auf 15° C). Die gestrichelt eingezeichneten Werte wurden zur Berechnung der Ionenkonzentrationen verwandt.

Der 1. pK-Wert läßt sich aus der potentiometrischen Titrationskurve näherungsweise abschätzen. Er liegt bei ca. $pK_1 = 2.2$ (nach SCHWARZENBACH $pK_1 = 1.5$)[29], also in der Größenordnung des pK_1 von Bromkresolpurpur.

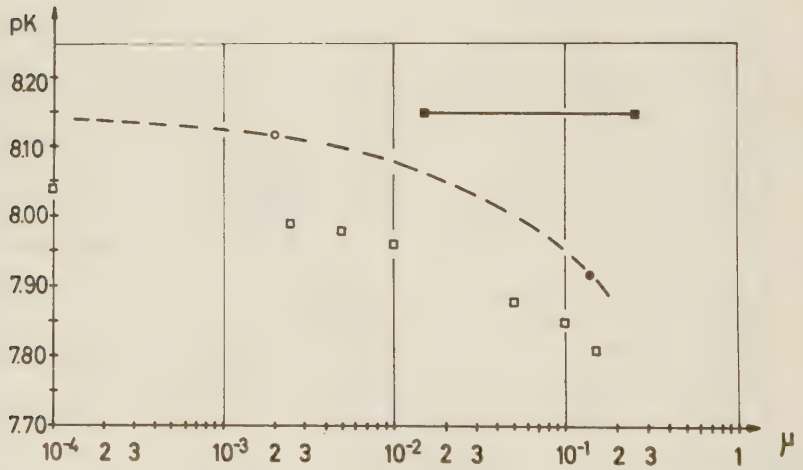


Abb. 15 pK-Werte von Phenolrot in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (umgerechnet auf T = 15°C nach Zit. 30)

Kolthoff[30] □ eigene Messung ● spektralphotometrisch

Kortüm[31] ■ ▲ ○ potentiometrisch

Die kinetischen Messungen wurden bei pH-Werten um 6 durchgeführt. Da sich bei derart ungepufferten Systemen der pH-Wert schlecht einstellen und aufrechterhalten läßt, eine Bestimmung der einzelnen Konzentrationen daher

etwas unsicher wäre, wurde die Konzentration von A^{2-} jeweils unabhängig bestimmt. Dazu wird die optische Dichte der Zelle direkt in einem Spektralphotometer gemessen und mithilfe von Eichmessungen aus der gemessenen optischen Dichte die Konzentration A^{2-} bestimmt. Da die Eichmessungen in Puffer (μ um 0.1), die Messungen am Reaktionssystem jedoch bei sehr kleiner Ionenstärke ($\mu = 2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3}) vorgenommen werden, geht in diese Berechnung nur die Unsicherheit der Ionenstärkeabhängigkeit des pK-Wertes ein, deren relativer Verlauf nach Kolthoff ziemlich genau bekannt ist. Beide Bestimmungen der Konzentration von A^{2-} stimmen im allgemeinen gut überein. Zur Auswertung werden die optisch bestimmten Konzentrationen, da sie als genauer anzusehen sind, herangezogen. Diese Messungen wurden vor und nach jedem Impuls vorgenommen. Dies war notwendig, da sich die optische Dichte, vor allem bei pH > 6, durch Elektrolyse stets etwas änderte (Größenordnung 1%).
Im gesamten Meßbereich (pH um 6, c_o von $2 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} M) gehorcht die optische Dichte innerhalb der Meßgenauigkeit dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Abb. 16 zeigt einige Meßkurven; sie lassen sich in dem gewählten pH-Bereich durch eine einzige Relaxationszeit beschreiben (siehe Abb. 16d); in Abb. 17 sind die gemessenen Relaxationszeiten in Abhängigkeit von $(c_A + c_H)$ dargestellt.

Die eingezeichnete Gerade stellt eine mit den thermodynamischen Daten übereinstimmende Approximation der für die Reaktion

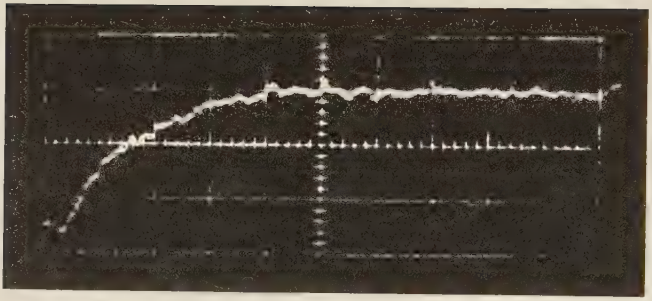


Abb. 16a
1 µsec/cm

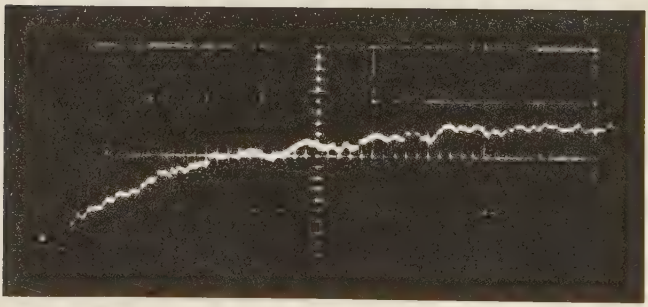


Abb. 16b
1 µsec/cm

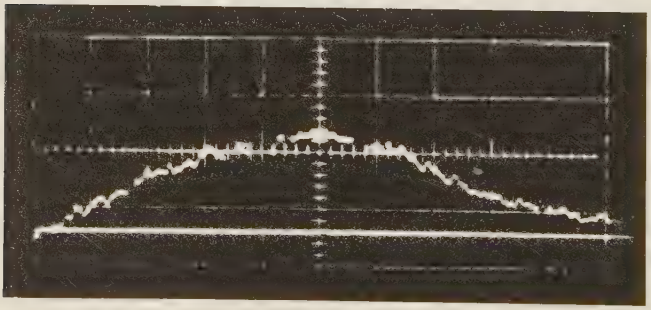


Abb. 16c
1 µsec/cm

Abb. 16 Relaxationskurven beim System Phenolrot / H_2O

a) $c_o = 1.02\ 10^{-3}$ pH = 5.05 τ = 1.3 µsec

b) $c_o = 6.1\ 10^{-4}$ pH = 5.96 τ = 2.6 µsec

c) wie 16b, Ende des Impulses nach ca. 5 µsec

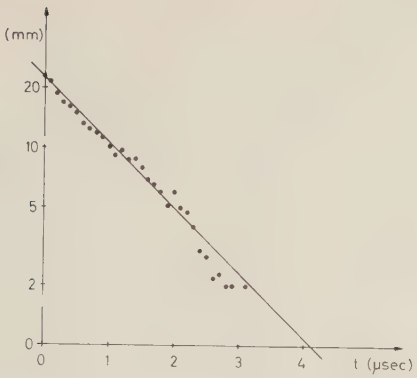


Abb. 16d
Halblog. Auftragung der Relaxationskurve von Abb. 16a (Die Steigung der Geraden ergibt den Wert $1/\tau$)

(I) $A^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons AH^{-}$

geltenden theoretischen Beziehung

$$\frac{1}{\tau} = k_D + k_R (c_A + c_H)$$

dar. Damit ergibt sich für die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante

$$k_R = 7.2 \cdot 10^{10} \pm 10\ \% \qquad (M^{-1} sec^{-1})$$

und mit

$$\frac{k_D}{k_R} = K = 6 \cdot 10^{-9}$$

für die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante

$$k_D = 4.9 \cdot 10^{2} \qquad (sec^{-1})$$

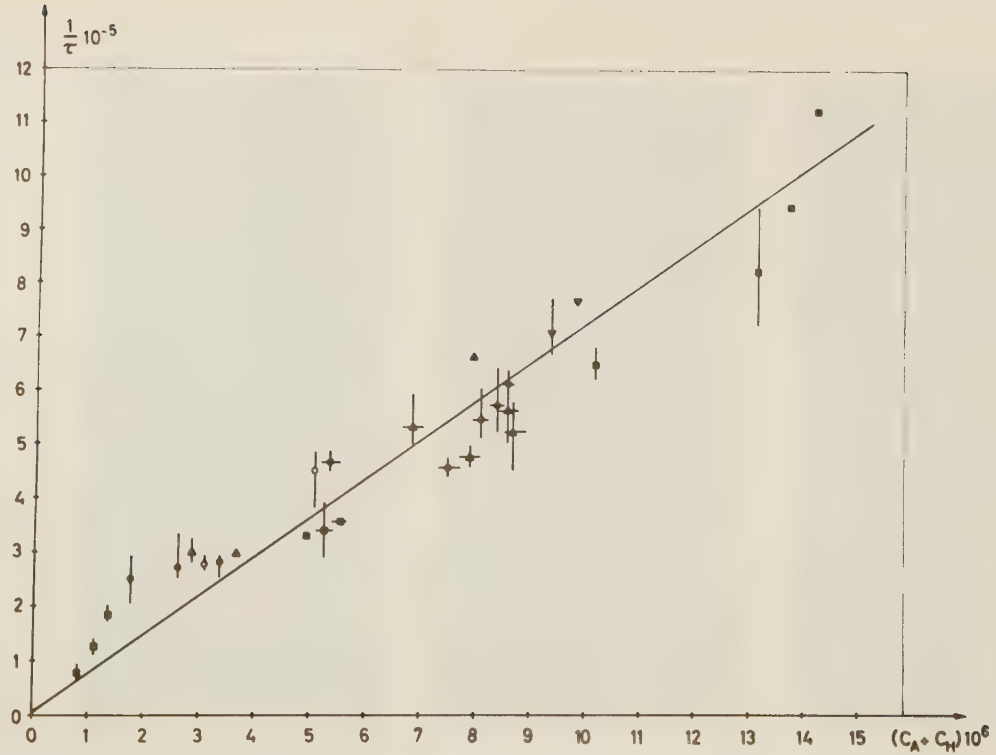


Abb. 17 Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten beim System Phenolrot / H_2O

pH-Bereich: ▼ 5.05 - 5.10 ○ 5.75 - 5.95 ● 5.95 - 6.05
▲ 6.05 - 6.15 ■ 6.15 - 6.25 ◪ 6.25 - 6.35

Auf einfache Weise lassen sich die - vor allem bei kleinen Konzentrationen auftretenden - Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden nicht erklären; eine Abhängigkeit vom pH-Wert ist nicht erkennbar.

Der Einfluß der im System neben Reaktion (I) noch vorhandenen protolytischen Gleichgewichte

$$(II) \quad A^{2-} + AH_2 \rightleftharpoons 2AH^-$$

$$(III) \quad AH^- + H^+ \rightleftharpoons AH_2$$

ist praktisch ohne Einfluß auf die Relaxationszeit von (I). Die Amplituden der zusätzlich auftretenden Relaxationszeiten liegen um Größenordnungen unter dem für die Reaktion (I) auftretenden Wert. Auch die Reaktion mit OH^-

$$(IV) \quad AH^- + OH^- \rightleftharpoons A^{2-} + H_2O$$

die über die Neutralisationsreaktion

$$(V) \quad H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

mit (I) gekoppelt ist, beeinflußt die Relaxationszeiten für die Reaktion von A^{2-} mit dem Proton in diesem pH-Bereich nur unbedeutend.

Tabelle 3 gibt einige berechnete Werte für die Relaxationszeiten $\frac{1}{\tau}$ und Amplituden δc_A (die Änderung dieser Komponente wird bei 560 mμ erfaßt) wieder; dabei werden für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (II) und (III) vernünftige Werte angenommen und für die Feldabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $\delta K/K = 0.08$ gesetzt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (IV) läßt sich aus Feldsprungmessungen (pH-Bereich 8 bis 9) zu $k_R^{(IV)} = 7.10^9\ M^{-1}sec^{-1}$ abschätzen. Die Messung dieser Reaktion mit der beschriebenen Apparatur ist jedoch schwierig, da die auftretenden Relaxationszeiten sehr lang werden und bei der Absorptionsbande von AH^- das Anion A^{2-} noch beträchtlich absorbiert.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (V) sind bekannt.

Tabelle 3

$k_R(I)$	= $8 \cdot 10^{10}$ ($M^{-1}sec^{-1}$)	K(I)	= $6.9 \cdot 10^{-9}$
$k_R(II)$	= $6 \cdot 10^{10}$	K(II)	= K(I)/K(III)
$k_R(III)$	= $4 \cdot 10^{10}$	K(III)	= $6.3 \cdot 10^{-3}$
$k_R(IV)$	= $7 \cdot 10^{9}$	K(IV)	= K(V)/K(I)
$k_R(V)$	= $1.4\ 10^{11}$	K(V)	= $8.2\ 10^{-17}$

pH = 6		Reaktionen (I, II, III)		Reaktion (I)
c_o	c_A+c_H	$1/\tau_1$	$1/\tau_2$	$1/\tau$
$2\ 10^{-5}$	$1.14\ 10^{-6}$	$9.17\ 10^{4}$	$2.53\ 10^{8}$	$9.15\ 10^{4}$
		δc_A $9.56\ 10^{-9}$	$2.18\ 10^{-15}$	
$6\ 10^{-4}$	$5.11\ 10^{-6}$	$4.05\ 10^{5}$	$2.76\ 10^{8}$	$4.09\ 10^{5}$
		δc_A $6.31\ 10^{-8}$	$2.05\ 10^{-12}$	
$1\ 10^{-3}$	$7.85\ 10^{-6}$	$6.20\ 10^{5}$	$2.92\ 10^{8}$	$6.29\ 10^{5}$
		δc_A $6.84\ 10^{-8}$	$5.10\ 10^{-12}$	

pH = 6		Reaktionen (I, IV, V)		Reaktion (I)
c_o	$c_A + c_H$	$1/\tau_1$	$1/\tau_2$	$1/\tau$
$2\ 10^{-5}$	$1.14\ 10^{-6}$	$9.34\ 10^{4}$	$2.82\ 10^{5}$	$9.15\ 10^{4}$
		δc_A $9.62\ 10^{-9}$	$-7.71\ 10^{-11}$	
$6\ 10^{-4}$	$5.11\ 10^{-6}$	$4.10\ 10^{5}$	$4.32\ 10^{6}$	$4.09\ 10^{5}$
		δc_A $6.42\ 10^{-8}$	$-5.46\ 10^{-12}$	

Auch eine Variation der Werte für die Geschwindigkeitskonstanten ergibt keine wesentlichen Änderungen.

Relaxationsmessungen an Phenolrot wurden bereits früher von EIGEN und HAMMES [33] und BEWICK und Mitarbeitern [34] mit der "Temperatur - sprungmethode" durchgeführt.

Der von Hammes angegebene Wert $k_R = (3 \pm 2)\ 10^{10}$ $(M^{-1}sec^{-1})$ gilt für $T = 12\ ^{o}C$ und eine Ionenstärke $\mu = 0.1$ M.

Die Ionenstärkeabhängigkeit läßt sich zwar bei diffusionsbestimmten Reaktionen auf Grund der Relaxation der Ionenwolke nicht mehr durch einen Aktivitätsfaktor πf beschreiben, doch soll hier für eine näherungsweise Abschätzung des Einflusses der Ionenstärke $k_R(\mu) = \pi f\ k_R(\mu=0)$ mit $\pi f = f_A\ f_H / f_{AH}$ gesetzt werden.

Aus der Ionenstärkeabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich $\pi f = 0.6$. Damit liegt der von Hammes angegebene Wert, umgerechnet auf die Ionenstärke $\mu = 0$ im Bereich $k_R(\mu=0) = (5 \pm 3)\ 10^{10}$ $(M^{-1}sec^{-1})$; er stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem direkt bei sehr kleinen Ionenstärken gefundenen Wert $k_R(\mu=0) = 7.2\ 10^{10}$ $(M^{-1}sec^{-1})$ überein.

Prinzipielle Abweichungen von einem den Reaktionen (I) und (IV) entsprechenden Verlauf der Relaxationszeiten werden von BEWICK und Mitarbeitern[34] berichtet. Die Messungen wurden durchgeführt im pH-Bereich 7 bis 8 (μ = 0.7), die erhaltenen Relaxationszeiten sind daher im wesentlichen der Reaktion mit dem Hydroxylion (IV) zuzuordnen. Die in Zitat 34 angegebenen theoretischen Werte für die Relaxationszeiten sind unzutreffend, da ausschließlich die Reaktionen mit dem Proton (I) und (V) berücksichtigt wurden und darüberhinaus ein unrichtiger Ausdruck für die Relaxationszeit zur Auswertung verwandt wurde.

Jedoch ergibt sich auch bei korrekter Auswertung[35] der Werte von Bewick eine systematische Abweichung bei höheren Konzentrationen. Während die Werte von $1/\tau$ mit steigender Konzentration ($c_{AH} + c_{OH^-}$) ansteigen sollten, nähern sich die experimentellen Werte einem konstanten Wert $1/\tau = 9 \cdot 10^4 \text{sec}^{-1}$.

Bewick und Mitarbeiter schlossen auf Grund dieses Verhaltens, daß die Debyesche Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen[36, 37] keine allgemeine Gültigkeit besitzt.

Abweichungen von einem Gleichung (II) entsprechenden Verlauf von $1/\tau$ als Funktion der Konzentrationen ($c_A + c_H$) - bei Reaktionen mit H^+ - bzw. ($c_{OH^-} + c_{AH}$) - bei Reaktion mit OH^- - können jedoch dann auftreten, wenn zusätzliche Reaktionen, wie Dimerisierung und Tautomerisierung (z. B. Zit. 38) im chemischen System vorhanden sind.

Abweichungen der von Bewick berichteten Art bei der Reaktion des Phenolations A^{2-} mit dem Proton wurden jedoch bei den hier beschriebenen Feld-

effektmessungen nicht beobachtet.

Diskussion

Die für die Rekombinationsgeschwindigkeit von Bromkresolpurpur und Phenolrot erhaltenen Werte

$$k_R = 8.0\ 10^{10}\ (M^{-1}sec^{-1}) \qquad \text{für Bromkresolpurpur}$$

$$k_R = 7.2\ 10^{10}\ (M^{-1}sec^{-1}) \qquad \text{für Phenolrot}$$

zeigen, daß es sich bei der Reaktion

$$A^{2-} + H^+ \rightleftharpoons AH^-$$

um eine diffusionsbestimmte Reaktion handelt.

Werte dieser Größenordnung lassen sich für k_R aus der Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen berechnen[36, 37].

Da A^{2-} zwei gleichwertige Bindungsstellen besitzt, ist in k_R ein statistischer Faktor 2 enthalten. Die Werte für die "mikroskopischen" Geschwindigkeitskonstanten (intrinsic rate constants)

$$4.0\ 10^{10}\ (M^{-1}sec^{-1}) \qquad \text{für Bromkresolpurpur}$$

$$3.6\ 10^{10}\ (M^{-1}sec^{-1}) \qquad \text{für Phenolrot}$$

stimmen mit den bei Nitrophenolen erhaltenen Werten gut überein[39].

So ist für m-Nitrophenol $k_R = 4.2\ 10^{10}$, p-Nitrophenol $k_R = 3.6\ 10^{10}$

In diesen Fällen handelt es sich um die diffusionsbestimmte Rekombination eines Protons mit dem Sauerstoffatom einer Phenolatgruppe.

2. Die optische Beobachtung des Dissoziationsfeldeffektes

Der Dissoziationsfeldeffekt wurde untersucht an den Indikatoren ß-Dinitrophenol und Bromkresolpurpur in wässriger Lösung bei sauren pH-Werten. In Abb.18 sind die relativen Änderungen der Gleichgewichtskonstante als Funktion der Feldstärke aufgetragen. Für Feldstärken von ca. 20 bis 80 kV ergibt sich in sehr guter Annäherung der von der Theorie geforderte lineare Verlauf.

Meßmethodik

Zur quantitativen Auswertung ist die Abhängigkeit des Multiplierstromes $\delta i/i$ von der Verschiebung der Gleichgewichtskonstante $\delta K/K$ zu berechnen. Die auf den Multiplier fallende Lichtintensität J, die proportional zum Multiplierstrom i ist, wird nach dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$i \propto J = J_o \exp\left[-2.3\, d \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i\right]$$

d Lichtweg

ε_i Extinktionskoeffizienten,

c_i Konzentrationen der absorbierenden Spezies

Definition: Optische Dichte in der Meßzelle

$$OD = d \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i$$

Für die Änderung des Multiplierstromes mit den Konzentrationen ergibt sich

$$\frac{\delta i}{i} = -2.3\, d \sum_i \varepsilon_i \delta c_i$$

d.h. die relative Änderung des Multiplierstromes ist proportional der absoluten Änderung der optischen Dichte.

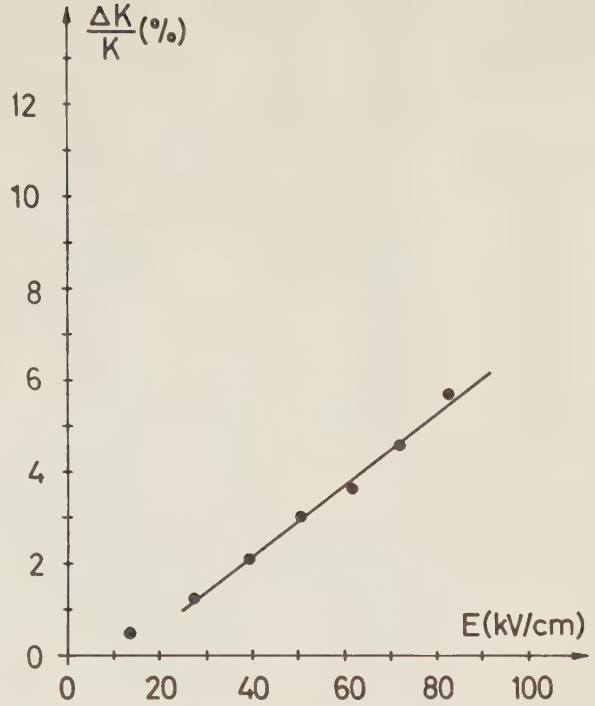


Abb. 18a Dissoziationsfeldeffekt am System ß-Dinitrophenol/H_2O

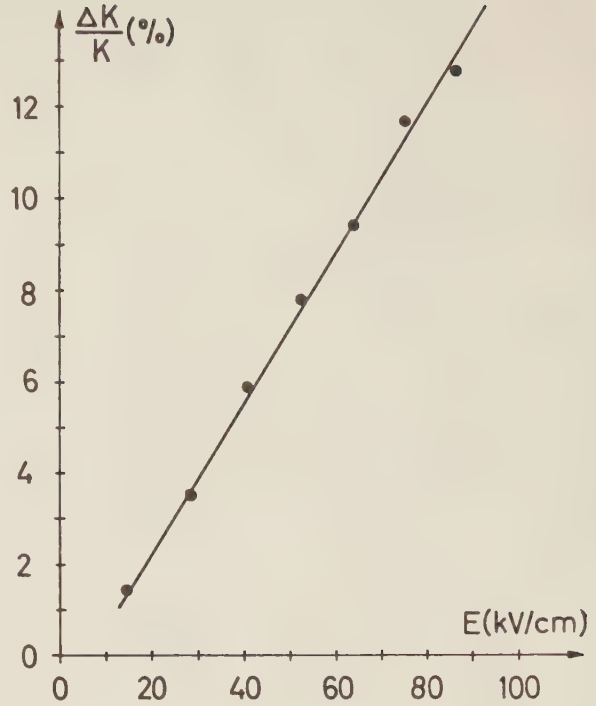


Abb. 18b Dissoziationsfeldeffekt am System Bromkresolpurpur/H_2O

Im Falle des einfachen Indikatorgleichgewichtes

$$A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$$

ergibt sich mit

dem Massenwirkungsgesetz $\frac{c_A \cdot c_H}{c_{AH}} = K$

und den Beziehungen für die Massenerhaltung der Komponenten

$$\delta c_A + \delta c_{AH} = 0$$

$$\delta c_H + \delta c_{AH} = 0$$

$$\begin{bmatrix} \delta c_A \\ \delta c_H \\ -\delta c_{AH} \end{bmatrix} = \frac{1}{1/c_A + 1/c_H + 1/c_{AH}} \cdot \frac{\delta K}{K}$$

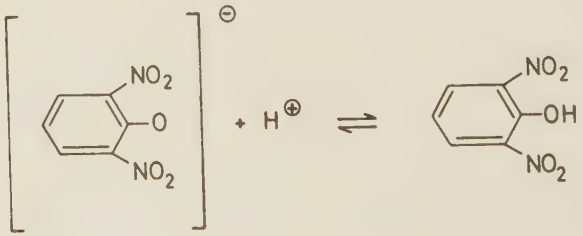
Damit wird für

$$\frac{\delta i}{i} = -2.3\, d\, (\varepsilon_A \cdot \delta c_A + \varepsilon_{AH} \cdot \delta c_{AH})$$

$$= -2.3\, d\, (\varepsilon_A - \varepsilon_{AH}) \frac{1}{1/c_A + 1/c_H + 1/c_{AH}} \frac{\delta K}{K}$$

System ß-Dinitrophenol / H_2O

Bei dem System ß-Dinitrophenol / H_2O handelt es sich um die Reaktion eines Protons mit einem einfach geladenen Anion.



Als Substanz wurde das Produkt der Firma Merck (Schmelzpunkt 61.5 - 62.5°C) verwendet.

Die Werte von ε_A, ε_{AH} wurden aus dem Spektrum und aus einer direkten Eichmessung der optischen Dichte in der Meßzelle bestimmt. Als Mittelwert ergab sich für $\lambda = 430$ mμ

$$\varepsilon_A(430) = (7.15 \pm 5\,\%) \cdot 10^3 \ (M^{-1}cm^{-1}) \qquad \varepsilon_{AH} \ll \varepsilon_A$$

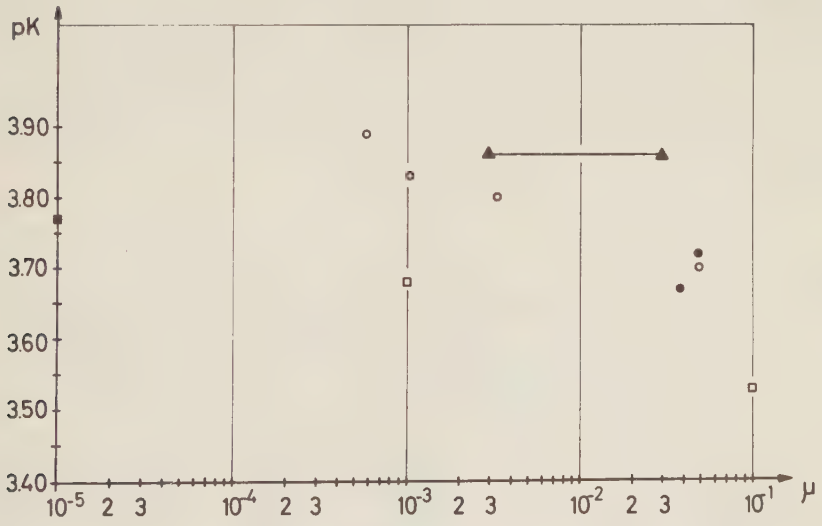


Abb. 19 pK-Werte von ß-Dinitrophenol in Abhängigkeit von der Ionenstärke bei 15°C

□ Kolthoff[30)] eigene Messung ● spektralphotometrisch

■▲ s. Kortüm[31)] ○ potentiometrisch

Die in der Literatur angegebenen pK-Werte zeigen starke Streuung (Abb. 19). Zur Bestimmung der Konzentrationen der bei der Ionenstärke $\mu = 4\ 10^{-4}$M durchgeführten Messung wurde pK = 3.87 (15°C) verwendet und für die Änderung dieses Wertes mit dem elektrischen Feld erste Näherungen aus dem

gemessenen Feldeffekt berechnet. Die Änderung des Konzentrationsfaktors bei verschiedenen Feldstärken liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen, mit denen dieser Wert angegeben werden kann.

Die Korrektur auf Grund der Erhöhung der Temperatur während des Impulses wurde mit den von Kolthoff angegebenen Werten für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten durchgeführt.

Danach ist im Bereich um 20°C $\delta pK = -0.006\,\delta T$

bzw. $\frac{\delta K}{K}(T) = 1.38\ 10^{-2}\ \delta T$

Die folgende Tabelle gibt die bei der Feldstärke E erhaltenen Meßwerte $\delta i/i$ und die Berechnung von $\frac{\delta K}{K}(E)$ wieder.

Tabelle 4

$T = 15^{\circ}C$ Einwaagekonzentration $= 1.45 \cdot 10^{-4}$ M

pH = 3.40 $\mu = 4 \cdot 10^{-4}$ M

Leitfähigkeit der Lösung $\sigma = 1.3\ 10^{-4}$ $(\Omega^{-1}cm^{-1})$

S (mm)	E (kV/cm)	$\delta i/i$ (%)	$(\Sigma^1/c_i)^{-1}$	$\delta K/K(E,T)$ (%)	δT (°C)	$\delta K/K(T)$ (%)	$\delta K/K(E)$ (%)
2	13.8	0.48	$2.57\ 10^{-5}$	$0.57 \pm 5\%$	0.03	0.04	0.53
4	27.3	1.23	2.58	1.45	0.13	0.18	1.27
6	39.2	2.16	2.60	2.52	0.27	0.39	2.13
8	50.3	3.12	2.61	3.64	0.41	0.57	3.07
10	61.5	3.96	2.63	4.57	0.66	0.91	3.66
12	72.0	5.14	2.65	5.90	0.91	1.26	4.64
14	82.5	6.50	2.67	7.40	1.19	1.64	5.76

S Funkenstreckenabstand

δT Temperaturerhöhung nach einer Meßzeit von 5 µsec

Damit ergibt sich für die Abhängigkeit $\frac{\delta K}{K}$ von der elektrischen Feldstärke (siehe Abb. 18a)

$$\frac{\delta K}{K} = 7.8\ 10^{-4} \cdot E(kV/cm)$$

während nach Onsager

$$\frac{\delta K}{K}_{\text{theoret.}} = 14.1\ 10^{-4} \cdot E(kV/cm)$$

zu erwarten ist.

Da es sich beim Nitrophenolat um ein Ion handelt, dessen Ladung nicht mehr am Sauerstoff fixiert ist, sind derartige Abweichungen auf Grund der in Teil I/2 diskutierten Beschränkungen der Theorie für punktförmige Ladungen durchaus zu erwarten.

System Bromkresolpurpur / H_2O

Als Mittelwert von ε_A, bestimmt aus dem Spektrum, der Eichung der optischen Dichte in der Meßzelle und aus der optischen Dichte der Meßlösung, ergab sich bei $\lambda = 590$ mμ $\quad \varepsilon_A = (6.7 \pm 5\,\%)\ 10^4\ (M^{-1}cm^{-1})$

Bei der in Tabelle 5 dargestellten Meßreihe betrug die Leitfähigkeit der Lösung $\sigma = 2.1\ 10^{-5}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Die maximale Temperaturerhöhung bei ca. 80 kV beträgt daher nur $0.18^{\circ}C$.

Mit den von Kolthoff angegebenen Werten der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (um $20^{\circ}C$) $\quad \delta pK = -0.005\ \delta T$

bzw. $\quad \frac{\delta K}{K}(T) = 1.15\ 10^{-2}\ \delta T$

sind die Korrekturterme $\frac{\delta K}{K}(T)$ auch bei der maximal angelegten Feldstärke gegenüber den gemessenen Effekten praktisch vernachlässigbar.

Die zur Berechnung von $\frac{\delta K}{K}$ nötigen Ionenkonzentrationen wurden aus dem eingestellten pH-Wert und - zur Kontrolle - aus der direkt in der Zelle gemessenen optischen Dichte bestimmt.

Tabelle 5

$T = 15^{\circ}C$ Einwaagekonzentration = $2.36\ 10^{-4}$M

pH = 4.67 $\mu = 2.5\ 10^{-4}$M

S (mm)	E $(\frac{kV}{cm})$	$\delta i/i$ (%)	$(\Sigma 1/c_i)^{-1}$	$\delta K/K(E)$ (%)
2	14.4	1.48	$3.31\ 10^{-6}$ ± 5 %	1.45 ± 10 %
4	28.4	3.67	3.36	3.50
6	40.8	6.20	3.41	5.90
8	52.4	8.35	3.46	7.80
10	64.0	10.20	3.49	9.45
12	75.0	12.90	3.56	11.70
14	86.0	14.20	3.59	12.80

Aus dem in Abb.18b dargestellten Verlauf ergibt sich

$$\delta K/K = 1.65\ 10^{-3} \cdot E \quad (kV/cm)$$

Ein quantitativer Vergleich mit Onsagers Theorie ist bei diesem System nicht mehr möglich, da es sich um die Dissoziation eines negativ geladenen Moleküls in ein Proton und ein zweifach negatives Anion handelt, dessen Ladungen darüberhinaus wegen der möglichen Resonanz über das ganze Molekül verteilt sind.

Die formale Anwendung der Theorie liefert für $z_H = 1$, $z_A = 2$ und $u_H \gg u_A$ eine Vergrößerung des Feldeffektes um den Faktor 2 gegenüber 1:1-Elektro-

lyten. Dies ist sehr gut erfüllt, wie der Vergleich der Werte von $\frac{\delta K}{K}$ bei Bromkresolpurpur und ß-Dinitrophenol zeigt.

Jedoch ist die quantitative Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert

$$\frac{\delta K}{K}\Big/_{\text{theoret.}} = 2{,}8 \cdot 10^{-3} \cdot E \ (\text{kV/cm})$$

wie beim vorhergehenden Beispiel nur hinsichtlich der Größenordnung gegeben.

Man könnte jedoch - ausgehend von den hier mitgeteilten Meßwerten - eine Korrektur der Theorie für Ionen endlicher Ausdehnung vornehmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird ein Überblick über die Grundlagen der Relaxationsverfahren zur Untersuchung der Kinetik schnell verlaufender chemischer Reaktionen gegeben. Dabei wird besonders auf die Theorie der chemischen Relaxation, als Folge einer durch ein elektrisches Feld hervorgerufenen Störung des chemischen Gleichgewichtes, eingegangen.

In Teil II wird eine Apparatur beschrieben, die zur Untersuchung der Feldstärkeabhängigkeit chemischer Reaktionen geeignet ist. Sie wurde speziell zur Untersuchung der chemischen Relaxation eingerichtet und ermöglicht die Bestimmung von Relaxationszeiten zwischen einigen Zehntel und ca. 20 Mikrosekunden. Durch die optische Beobachtung der Konzentrationsänderungen können darüberhinaus spezifische Komponenten im Reaktionssystem erfaßt

werden. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, vor allem die Kinetik sehr schneller, z. B. protolytischer Reaktionen zu untersuchen. Dies war mit den bisherigen Relaxations-Sprungverfahren kaum möglich.

Relaxationsmessungen an den protolytischen Reaktionen von Sulfophtaleinen werden in Teil III beschrieben. Es ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten für eine diffusionsbestimmte Rekombination:

Bromkresolpurpur $k_R = 8.0\ 10^{10}\ (M^{-1}sec^{-1})$

Phenolrot $k_R = 7.2\ 10^{10}\ (M^{-1}sec^{-1})$

die in guter Übereinstimmung mit den aus der Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen berechneten Werten stehen.

Die Methode gestattet es, den von Wien gefundenen Dissoziationsfeldeffekt (2. Wien-Effekt) zum ersten Male über eine optische Verfolgung der Konzentrationen direkt zu untersuchen.

Die bei ß-Dinitrophenol $\delta K/K = 7.8\ 10^{-4}\ E\ (kV/cm)$

und Bromkresolpurpur $\delta K/K = 1.65\ 10^{-3}\ E\ (kV/cm)$

gefundenen Werte für die Feldstärkeabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten werden mit der von Onsager gegebenen Theorie verglichen. Die beobachteten Abweichungen erfordern eine - von Onsager erwartete - Korrektur der Theorie für Ionen endlicher Ausdehnung in Medien hoher Dielektrizitätskonstante.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Falkenhagen, "Elektrolyte", Hirzel-Verlag, Leipzig (1953), S. 107 ff.

2. M. Eigen, L. De Maeyer, in Technique of Organic Chemistry (Ed. A. Weissberger), Interscience, N. Y. (1963) Bd. VIIIb, S. 895 ff.

3. J. Meixner, Ann. Phys. 43, (5), 470 (1943) Kolloid Z. 134, 3 (1953)

4. siehe Zitat 2, Seite 909

5. L. De Maeyer, Z. Elektrochem., 64, 65 (1960)

6. S. Ljunggren, O. Lamm, Acta Chem. Scand. 12, 1834 (1958)

7. H. Strehlow, M. Becker, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 43, 457 (1959)

8. A. Jost, Dissertation, Göttingen (1966)

9. M. Eigen, G. Kurtze, K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem., 57, 103 (1953)

10. M. Eigen, K. Tamm, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66, 93, 107 (1962)

11. G. Czerlinski, M. Eigen, Z. Elektrochem., 63, 652 (1959)

12. G. Ertl, H. Gerischer, Z. Elektrochem., 65, 629 (1961)

13. H. Strehlow, S. Kalarickal, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 139 (1966)

14. M. Eigen, L. De Maeyer, Z. Elektrochem., 59, 986 (1955)

15. K. Bergmann, M. Eigen, L. De Maeyer, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67, 819 (1963)

16. M. Eigen, J. Schoen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 59, 483 (1955)

17. E. A. Guggenheim, "Thermodynamics" North-Holland Publishing Comp." Amsterdam 1957, S. 412

18. M. Wien, Physik. Z. 32, 545 (1931)

19. J. Schiele, Ann. Phys. 13, 811 (1932)

20. L. Onsager, J. phys. Chem., 2, 599 (1934)
(siehe auch Zusammenfassung bei H. C. Eckström, C. Schmelzer, Chem. Rev. 24, 367 (1939)

21. J. A. Gledhill, A. Patterson, J. phys. chem., 56, 999 (1952)
J. Am. Chem. Soc. 75, 5197 (1953)

22. M. Wien, Phys. Z. 23, 399 (1922)
Ann. Phys. 73, 161 (1924)

23. J. Malsch, M. Wien, Ann. Phys. 83, 305 (1927)

24. J. Schiele, Phys. Z. 35, 632 (1934)

25. J. A. Gledhill, A. Patterson jr., Rev. Sci. Instr. 20, 960 (1949)

26. siehe Zitat 25

27. F. R. Kotter, Rev. Sci. Instr. 28, 178 (1957)

28. Tabelle in E. Marx, Hochspannungspraktikum, Springer-Verlag-Berlin (1952), S. 50

29. G. Schwarzenbach, Z. Elektrochem., 47, 40 (1941)

30. K. Kolthoff, J. Phys. Chem. 34, 1466 (1930)

31. G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussow, "Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution", London, Butterworth 1961

32. R. Bates, Electrometric pH-Determinations, John Wiley & Sons, New York (1954)

33. M. Eigen, G. Hammes, J. Am. Chem. Soc. 82, 5951 (1960)

34. A. Bewick, M. Fleischmann, N. Hiddleston, L. Wynne-Jones, Disc. Farad. Soc., 39 149 (1965)

35. A. Bewick, Disc. Farad. Soc. 39, 163 (1965)

36. P. Debye, Trans. Electrochem. Soc., 82, 265 (1942)

37. M. Eigen, Z. phys. Chem., N. F. 1, 176 (1954)

38. M. Eigen, G. Ilgenfritz, W. Kruse, Chem. Ber. 98, 1623 (1965)

39. M. Eigen, K. Kustin, J. Am. Chem. Soc., 82, 5952 (1960)

(siehe auch M. Eigen, W. Kruse, G. Maass, L. De Maeyer, Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, S. 287, Vol. 2, (1964)

Lebenslauf

Am 1. 10. 1938 wurde ich, Georg Ilgenfritz, als erstes Kind des Kaufmanns Georg Ilgenfritz und seiner Ehefrau Martha, geb. Einfalt in Ansbach (Mittelfranken) geboren.

Nach der Volksschulzeit 1944 - 1948 in Ansbach ließen mich meine Eltern das humanistische Gymnasium in Ansbach besuchen, an dem ich 1957 das Reifezeugnis erhielt. Im Herbst 1957 begann ich das Studium der Physik an der Universität München, an der ich im Sommersemester 1960 die Diplom-Vorprüfung bestand. Anschließend setzte ich das Studium an der Universität Göttingen fort.

Anfang 1962 bekam ich die Möglichkeit, im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Wagner in der Abteilung von Herrn Dr. M. Eigen eine Diplomarbeit über das Thema "Kinetische Untersuchungen zur Tautomerie von cyclischen ß-Diketonen in wässriger Lösung" zu beginnen. Im Sommersemester 1963 legte ich die Diplom-Hauptprüfung an der Universität Göttingen ab. Die vorliegende Arbeit führte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Eigen im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Abteilung Chemische Kinetik, durch.

Während meiner Studienzeit an der Göttinger Universität habe ich an Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren O. Glemser, R. Hilsch, F. Hund, W. Jost, G. Lüders, E. Meyer, H. Strehlow, C. Wagner teilgenommen.